

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden
stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 15. Mai 1930

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 187—189. Bibliotheken, die Einbandkosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
PAUL ASKENASY und FRIEDRICH NESSLER-Karlsruhe i. Baden: Zur Kenntnis der Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten. Mit 8 Figuren im Text. (15. Februar 1930.)	305
P. ERIK WRETBLAD-Stockholm: Röntgenographische Untersuchung der Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Mit einer Figur im Text. (28. Februar 1930.)	329
VICTOR SPITZIN-Moskau: Das Chlorieren von Oxyden und ihren Gemischen mit Kohlenstoff. Mit einer Figur im Text. (18. Februar 1930.)	337
R. THILENIUS und H. HOLZMANN-Frankfurt a. M.: Über eine neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen und ihre Anwendung zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien. Mit 7 Figuren im Text. (1. Februar 1930.)	367
G. TAMMANN und K. RÖTH-Göttingen: Der Einfluß der Temperatur, auf welche flüssiges Aluminium vor seiner Kristallisation erhitzt wurde, auf die Zahl seiner Kristallite. Mit einer Figur im Text. (5. März 1930.)	388
Register der Bände 187, 188 und 189	391

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- J. ORLOW: Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. (11. April 1930.)
- K. CHATTERJI und N. DHAR: Photochemische Oxydation im tropischen Sonnenlicht. (13. April 1930.)
- O. HASSEL und A. KRINGSTAD: Der Kristallbau des Thallohydrofluorids. (13. April 1930.)
- A. LAUBENGAYER und R. FALKENSTEIN: Zinkäthyl. (14. April 1930.)
- G. HÜTTIG: Das System Berylliumoxyd-Wasser. (14. April 1930.)
- G. HÜTTIG und R. MYTYZEK: Das System Cadmiumoxyd-Wasser. (14. April 1930.)
- R. BRUNNER: Neue Verbindungen aus der Nitroprussidreihe. (15. April 1930.)
- H. GINSBERG und G. HOLDER: Titanfluorkalium. I. (16. April 1930.)
- A. HANTZSCH und K. BERGER: Die empirische Formel des Nitrolyperchlorats. (17. April 1930.)
- R. KLEEMAN: Die Elektronenkonfiguration der Atome und die Massenwirkung. (19. April 1930.)
- W. HELLRIEGEL: Kritik der Borbindungstheorie. (20. April 1930.)
- E. WIBERG: Über die Konstitution der Polyborate. (23. April 1930.)
- E. WIBERG: Zur Kenntnis der „Borhydrate“ von TRAVERS, RAY und GUPTA. (23. April 1930.)
- W. HERZ: Über die Raumerfüllungszahlen kristallisierter Salze. (27. April 1930.)
- W. HERZ: Siedepunkt- und Dampfdruckformeln bei organischen Verbindungen (27. April 1930.)
- G. TAMMANN und K. DREYER: Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihr Einfluß auf das Bleikorn. (28. April 1930.)
- G. TAMMANN und K. DREYER: Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der primären und der sekundären Rekristallisation des Aluminiums. (29. April 1930.)
- G. v. HEVESY und O. WAGNER: Die Löslichkeit der Halogenide des Zirkoniums und Hafniums. (29. April 1930.)
- J. H. DE BOER, J. BROOS und H. EMMENS: Herstellung der Alkalimetalle durch Reduktion ihre Verbindungen mit Zirkonium. (1. Mai 1930.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zur Kenntnis der Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten.

Von PAUL ASKENASY und FRIEDRICH NESSLER.

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Das Bestreben der Düngemittelindustrie (47) geht schon seit längerer Zeit dahin, ballastfreie Volldünger zu erzeugen, die die drei wichtigsten Bestandteile für die Pflanzenernährung, Stickstoff, Kali und Phosphorsäure, in sich vereinigen. Die Vorteile eines Volldüngers gegenüber den bisher üblichen Einzeldüngern sind offensichtlich. Einmal werden durch den Versand nur hochkonzentrierter Düngemittel an Transportkosten gespart, zum anderen ist nur ein einmaliges Ausstreuen des Mischdüngers notwendig und der Landwirt erhält eine Ware, die durch Abwesenheit fremder Säuren, insbesondere der Schwefelsäure und Salzsäure, seinen Pflanzen zuträglich ist. Ein solcher Dünger verursacht auch bei jahrelangem Gebrauch kein Sauerwerden des Ackerbodens. Als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Volldüngern kommen vor allem Chlorkalium, Ammoniak und Phosphorsäure in Betracht. Das einfache Zusammenmischen der ersten Produkte Chlorkalium, Superphosphat und Ammonsalze ist zwar eine Lösung der Aufgabe, einen Mischdünger herzustellen, der die drei Hauptbestandteile enthält, aber die Mischungen entsprechen nicht dem Wunsche, einen von schädlichen Bestandteilen freien und gleichzeitig konzentrierten Mischdünger zu haben. Die im Chlorkalium vorhandene Säure durch eine für die Pflanzenernährung notwendige Säure (Phosphorsäure, Salpetersäure) zu ersetzen, ist bisher noch nicht in jeder Weise befriedigend gelungen und bietet technische Schwierigkeiten. Einen Beitrag zur Überwindung dieser Schwierigkeiten zu liefern ist ein Zweck der folgenden Untersuchung.

Teil I. Die Herstellung von primärem Kaliumphosphat aus Kaliumchlorid und Phosphorsäure¹⁾.

Die Herstellung von primärem Kaliumorthophosphat, das seit langem als ausgezeichnetes Düngemittel (18) bekannt ist, ist schon

¹⁾ Literatur: 1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 28, 29, 30, 31, 34, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 47, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87.

auf die verschiedenste Weise versucht worden. 1885 erzeugten H. und E. ALBERT in Biebrich Monokaliumorthophosphat durch Behandeln von Pottasche mit Phosphorsäure (10). Das Produkt enthielt viel Kaliumpyro- und wasserunlösliches Metaphosphat. Die hohen Herstellungskosten der Pottasche erlaubten keine allgemeine Verwendung des so erzeugten Kaliumphosphats als Düngemittel. Ein Fortschritt bedeutete die Verwendung des billigeren Kaliumsulfats durch TH. MAYER (55, 57). Das Erzeugnis war das Kaliumsulfophosphat, ein Doppelsalz zwischen Monokaliumorthophosphat und Kaliumbisulfat. Es fand ausgedehnte Verwendung zu Dünge Zwecken, verschwand jedoch nach einiger Zeit wegen seiner sauren Reaktion vom Markt. Deutsche und ausländische Patente (56, 79, 80, 82) schützen die Darstellung von Kaliumphosphat aus Kaliumchlorid und Phosphorsäure. Das Erzeugnis ist fast ausschließlich Kaliummetaphosphat, das durch Umschmelzen in eine wasserlösliche Modifikation oder durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf in Kaliumorthophosphat übergeführt werden kann. Einen neuen Weg schlug R. HOLVERSCHEIDT (58) ein, der Tricalciumphosphat mit Kaliumsulfid unter Gewinnung von Kaliumphosphat aufschloß. Einen Fortschritt in der Herstellung des Kaliumphosphats bedeutete der Aufschluß von Tricalciumphosphat mit Kaliumsulfat oder Kaliumbisulfat und Schwefelsäure (59, 71). Er besteht im Prinzip darin, daß man das Calcium als Gips fällt, während die Phosphorsäure an das Kalium gebunden wird. Da hierbei leicht Verluste an Kalium durch Ausfallen eines schwerlöslichen Calcium-Kaliumsulfates auftreten, kann man an Stelle des Kaliumsulfates bzw. -bisulfates das entsprechende Natriumsalz nehmen und das Natriumphosphat mit Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid zu Kaliumphosphat und Glaubersalz bzw. Kochsalz umsetzen (57, 60, 62). Alle diese Verfahren weisen Mängel auf, indem sie entweder Verluste an Kalium verursachen oder für die technische Durchführung zu umständlich sind oder teure Ausgangsprodukte verwenden. Allein das Kaliumchlorid kommt für eine Verwertung im großen in Frage. Seine Umsetzung mit Phosphorsäure unter Gewinnung eines wasserlöslichen Kaliumphosphats schien erstrebenswert. Teil I beschäftigt sich mit dieser Umsetzung. Da sich in der Literatur über den Reaktionsverlauf und über die anzuwendenden Temperaturen keine genauen Angaben befinden, wurde zunächst der Temperatureinfluß untersucht und gleichzeitig der Einfluß der Reaktionsdauer auf die Einstellung des Gleichgewichts festgelegt.

Versuche: $\frac{1}{10}$ Mol 84,5%ige Orthophosphorsäure wurde in einem Jenaer Weithalskolben von 150 cm³ Inhalt eingewogen und mit $\frac{1}{10}$ Mol gepulvertem Chlorkalium innig verrührt. Der Kolben wurde in ein auf der Versuchstemperatur gehaltenes Ölbad gebracht und die Reaktionsmasse von Zeit zu Zeit gerührt. Da Wert darauf gelegt wurde, einen Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, wurde auf möglichste Gleichartigkeit in der Ausführung der Versuche geachtet.

1 Mol KCl und 1 Mol H₃PO₄ (Tabelle 1).

Die quantitativen Ergebnisse wurden in Gewichtsprozenten der angewandten Mengen umgerechnet und in den Tabellen die Ausbeuten an Kaliumphosphat, die gleich den entwickelten Mengen Salzsäure sind, in Prozenten angegeben. Die letzte Spalte gibt die qualitativen Prüfungen auf Ortho-, Pyro- und Metaphosphat wieder.

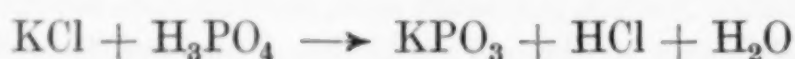
Tabelle 1.

Einwage $\frac{1}{10}$ KCl + $\frac{1}{10}$ 84,5%ige H₃PO₄. Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in ° C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
1	5 Minuten	120	10,6	Ortho
2	1 Stunde	120	36,4	"
3	2 Stunden	120	37,3	"
4	3 "	120	38,2	"
5	4 "	120	40,2	"
6	6 Minuten	150	35,2	"
7	1 Stunde	150	45,6	Ortho, Pyro
8	2 Stunden	150	48,2	" "
9	3 "	150	49,0	" "
10	4 "	150	48,7	" "
11	1 Stunde	200	59,5	" "
12	2 Stunden	200	58,2	" "
13	3 "	200	64,1	Ortho, Pyro, Meta
14	4 "	200	63,7	" " "
15	1 Stunde	250	71,4	" " "
16	2 Stunden	250	73,7	" " "
17	3 "	250	77,3	" " "
18	4 "	250	79,4	" " "
19	8 Minuten	300	61,0	" " "
20	1 Stunde	300	81,2	" " "
21	2 Stunden	300	83,7	" " "
22	3 "	300	84,6	" " "
23	4 "	300	84,5	" " "
24	8 Minuten	350	78,5	Pyro, Meta
25	1 Stunde	350	99,3	Meta
26	1,5 Stunde	350	100,0	"

Auch bei stundenlangem Erhitzen unter 350° C wird also nur eine beschränkte Menge Salzsäure ausgetrieben. Die Hauptmenge entweicht sehr rasch wie Nr. 1, 6, 19, 24 zeigen. Während die Reaktionsprodukte der Versuche bis 300° dickflüssige Schmelzen sind,

ist das aus Nr. 26 bei 350° fest und enthält praktisch kein Wasser mehr; es ist reines Kaliummetaphosphat. Die Bildung von Pyro- und Metaphosphat bzw. Phosphorsäure geht ineinander über ohne erkennbare Grenze, bei 150° beginnt die Bildung von Pyrophosphat, bei 200° die von Metaphosphat, aber selbst bei 300° ist immer noch etwas Orthophosphorsäure beständig, so daß zwischen 200—300° alle drei Hydratationsstufen der Phosphorsäure nebeneinander vorhanden sind. Bei 350° ist die Reaktion nach 1½ Stunden unter diesen Versuchsbedingungen beendet. Das Gleichgewicht ist nach:



ganz nach der Seite des Kaliummetaphosphats verschoben. Die Herstellung von saurem Kaliumpyrophosphat erscheint auf diesem Wege nicht möglich.

I Mol KCl und 5/4 Mole H₃PO₄ (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Einwage 1/10 KCl + 1,25/10 84,5%ige H₃PO₄. Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in °C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
27	1 Stunde	150	52,0	Ortho, Pyro
28	2 Stunden	150	54,4	„ „
29	3 „	150	54,5	„ „
30	4 „	150	54,5	„ „
31	1 Stunde	200	60,3	„ „
32	2 Stunden	200	69,0	Ortho, Pyro, Meta
33	3 „	200	69,0	„ „ „
34	4 „	200	69,0	„ „ „
35	1 Stunde	250	83,1	„ „ „
36	2 Stunden	250	91,3	„ „ „
37	4 „	250	91,5	„ „ „

Bei Anwendung dieses Phosphorsäureüberschusses bleibt das Reaktionsprodukt bis zum Schluß zähflüssig, wodurch eine intensive Benetzung des noch nicht umgesetzten Kaliumchlorids möglich ist. (Daher auch gute Übereinstimmung der Werte.) Tabelle 2 zeigt, daß die Reaktion schon nach kurzer Zeit bei einer bestimmten Temperatur zum Stillstand kommt. Gegenüber Tabelle 1 ist ein günstiger Einfluß des Phosphorsäureüberschusses auch in bezug auf die Ausbeuten an Kaliumphosphaten festzustellen (vgl. Tabelle 1, Nr. 18 und Tabelle 2, Nr. 37).

1 Mol KCl und 2 Mole H_3PO_4 (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Einwage: $\frac{1}{10}$ KCl + $\frac{2}{10}$ 84,5%ige H_3PO_4 . Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in °C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
38	2 Stunden	100	43,5	Ortho
39	3 „	100	55,5	„
40	4 „	100	62,5	„
41	1 Stunde	150	79,1	Ortho, Pyro
42	2 Stunden	150	92,0	„ „
43	3 „	150	95,0	„ „
44	4 „	150	99,0	„ „
45	1 Stunde	200	91,2	Ortho, Pyro, Meta
46	2 Stunden	200	96,6	„ „ „
47	3 „	200	100,0	„ „ „
48	4 „	200	100,0	„ „ „
49	1 Stunde	250	99,8	„ „ „
50	2 Stunden	250	100,0	„ „ „
51	3 „	250	100,0	„ „ „
52	4 „	250	100,0	„ „ „

Dieser Überschuß an Orthophosphorsäure begünstigt außerordentlich die Ausbeuten an Kaliumphosphaten (vgl. Tabelle 1, Versuch 13, Ausbeute 64% und Tabelle 3, Versuch 47, Ausbeute 100%). Bemerkenswert ist, daß bei allen Versuchen der Tabellen 1, 2 und 3 gleichmäßig bei 150° C sich merkliche Mengen Pyrophosphat und bei 200° Metaphosphat bilden. Während also ohne Phosphorsäureüberschuß die Salzsäure sich erst bei 350° vollständig vertreiben läßt, erniedrigt sich die Temperatur bei Anwendung von $2H_3PO_4$ auf 1 KCl auf 200°.

Einfluß des Wasserdampfes (Tabelle 4, 5 und 6).

Während der Reaktion wurde ein kräftiger Wasserdampfstrom über die Oberfläche der Schmelze geblasen.

1 Mol KCl + 1 Mol H_3PO_4 (Tabelle 4).

Tabelle 4 (vgl. Tab. 1).

Einwage: $\frac{1}{10}$ KCl + $\frac{1}{10}$ 84,5%ige H_3PO_4 . Aufblasen von Wasserdampf. Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in °C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
53	1 Stunde	120	54,2	Ortho
54	2 Stunden	120	60,6	„
55	4 „	120	61,0	„
56	1 Stunde	150	64,2	„
57	2 Stunden	150	74,4	„
58	3 „	150	79,1	„
59	4 „	150	84,3	„
60	1 Stunde	250	94,0	Ortho, Pyro
61	1,5 „	250	100,0	„ „

Die Ausbeuten wurden durch den Wasserdampf erheblich verbessert. Bei 150° läßt sich die Bildung von Pyro- und Metaphosphat, bei 250° die des Metaphosphats vollkommen vermeiden. Der Wasserdampf übt, nachdem die Hauptmenge des Chlors als Salzsäure entwichen ist, jedoch nur noch eine geringe Wirkung auf die Austreibung der restlichen Salzsäuremenge aus.

1 Mol KCl + $\frac{5}{4}$ Mol H_3PO_4 (Tabelle 5).

Tabelle 5 (vgl. Tabelle 2).

Einwage: $\frac{1}{10}$ KCl + $\frac{1,25}{10}$ 84,5%ige H_3PO_4 . Aufblasen von Wasserdampf.
Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in °C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
62	1 Stunde	150	57,0	Ortho
63	2 Stunden	150	67,9	„
64	3 „	150	74,8	„
65	4 „	150	82,4	„
66	1 Stunde	200	66,6	„
67	2 Stunden	200	72,8	„
68	3 „	200	81,7	„
69	4 „	200	88,8	„
70	1 Stunde	250	91,0	Ortho, Pyro
71	2 Stunden	250	93,5	„ „
72	3 „	250	100,0	„ „
73	4 „	250	100,0	„ „

Die Kaliumphosphatausbeuten sind gegenüber Tabelle 2 wesentlich verbessert. Der Wasserdampf läßt die Reaktion nicht zum Stillstand kommen.

1 Mol KCl + 2 Mole H_3PO_4 (Tabelle 6).

Tabelle 6 (vgl. Tabelle 3).

Einwage: $\frac{1}{10}$ KCl + $\frac{2}{10}$ 84,5%ige H_3PO_4 . Aufblasen von Wasserdampf.
Temperatur und Zeit variabel.

Nr.	Zeit	Temperatur in °C	Ausbeute in %	Art der erhaltenen Phosphate
74	1 Stunde	150	88,3	Ortho
75	2 Stunden	150	93,4	„
76	3 „	150	100,0	„
77	4 „	150	100,0	„
78 ¹⁾	6 „	150	100,0	„
79	1 Stunde	200	89,6	„
80	2 Stunden	200	100,0	„
81	3 „	200	100,0	„
82	4 „	200	100,0	„
83	1 Stunde	250	100,0	Ortho, Pyro
84	2 Stunden	250	100,0	„ „
85	3 „	250	100,0	„ „
86	4 „	250	100,0	„ „
87 ¹⁾	5 „	250	100,0	„ „

¹⁾ Versuch 78 und 87 mit verdünnter H_3PO_4 ohne Wasserdampf.

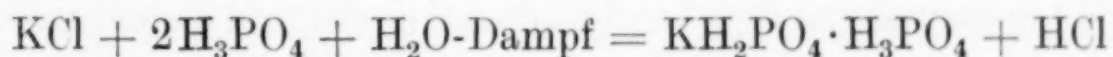
Gegenüber 350° ohne Überschuß an Phosphorsäure und ohne Wasserdampf (Versuch 26) bzw. 200° ohne Wasserdampf (Versuch 47) zeigt Versuch 76 bei 150° schon in drei Stunden ein chlorfreies Produkt. Außer der Verzögerung der Dehydratation der Orthophosphorsäure begünstigt der Wasserdampf also auch die Austreibung der Salzsäure. Es lag jetzt nahe, den Wasserdampf in der Reaktionsmasse selbst durch Anwendung verdünnter Orthophosphorsäure zu erzeugen. Die Versuche 78 und 87 wurden mit 30%iger Orthophosphorsäure ohne Aufblasen von Wasserdampf ausgeführt. Nach jeder halben Stunde wurden 5 cm³ Wasser zu der Reaktionsmasse gegeben. Bei 150° ist nach 6 Stunden, bei 250° nach 5 Stunden die Salzsäure vollkommen ausgetrieben. Die Ergebnisse entsprechen im übrigen denen der Versuche unter Aufblasen von Wasserdampf.

Zusammenfassend kann man sagen: Mit 1 KCl und 1 H₃PO₄ erhält man bei 350° Kaliummetaphosphat nach:



Überschuß an Phosphorsäure begünstigt die Ausbeuten an Kaliumphosphaten merklich. Aufblasen von Wasserdampf begünstigt einmal die Austreibung der Salzsäure, so daß es bei konstanter Temperatur nicht zu einem Reaktionsstillstand kommt, zum andern verhindert er bis zu Temperaturen unter 250° die Bildung von Pyro- und Metaphosphat bzw. Phosphorsäure.

Zur praktischen Ausführung empfehlen sich also die Bedingungen des Versuchs Nr. 80. Das Reaktionsprodukt entsteht nach:



Beim Erkalten kristallisiert die Molekülverbindung KH₂PO₄ · H₃PO₄ aus.

Analyse von Versuch 80: Für KH₂PO₄ · H₃PO₄

berechnet: K₂O = 20,11%,

gefunden: K₂O = 20,09%

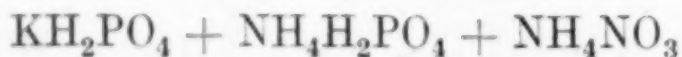
„ P₂O₅ = 60,66%

„ P₂O₅ = 60,44%

Will man das Reaktionsprodukt in die Düngerindustrie einführen, so wird man es zweckmäßig mit Ammoniak behandeln. Für die technische Durchführung sind eine Reihe von Verfahren (83, 85, 86) vorhanden. Je nach Konzentration des Ammoniaks kann man die vorhandene freie Orthophosphorsäure in Mono- oder Diammoniumphosphat überführen. Man gelangt so zu folgenden Gemischen (Molverhältnis 1:1):

$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
N = 5,6%	N = 10,4%
$\text{K}_2\text{O} = 18,8\%$	$\text{K}_2\text{O} = 17,6\%$
$\text{P}_2\text{O}_5 = 56,6\%$	$\text{P}_2\text{O}_5 = 53,0\%$
N:P:K = 1:2:1	N:P:K = 2:2:1
Gesamtnährstoffe = 81%	

Diese Gemische sind als ausgezeichnete, nicht hygroskopische und von schädlichen Säuren freie Volldünger anzusprechen. Sie eignen sich auch, obgleich sie alle drei Nährstoffe in sich vereinigen, zum Mischen mit anderen Düngemitteln. Insbesondere kann man den Stickstoffgehalt des Gemisches von $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ durch Zusatz von Ammoniumnitrat oder, wo angängig, durch Einrühren in geschmolzenes Ammoniumnitrat, erheblich erhöhen. Diese Mischungen sind nur wenig hygroskopisch, sofern man nicht mehr als 1 Mol Ammoniumnitrat auf 1 Mol Kaliumphosphat nimmt. Eine Mischung von 1 Mol der Komponenten:



hat berechnet:

	N = 12,7%	
davon Ammoniak	N = 8,5%	Gesamtnährstoffe = 69,8%
Nitrat	N = 4,2%	N:P:K = 3:2:1
$\text{K}_2\text{O} = 14,2\%$		
$\text{P}_2\text{O}_5 = 42,9\%$		

Teil II. Das quaternäre System $(\text{K}, \text{NH}_4)(\text{Cl}, \text{H}_2\text{PO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ bei 0°C.^1

Bei der Erzeugung der Molekülverbindung $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (Tabelle 6) begegnet man technischen Schwierigkeiten, da Phosphorsäure in der Hitze die meisten Gefäßmaterialien angreift und die entweichende Salzsäure durch den Wasserdampf stark verdünnt wird. Es wurde deshalb von uns nach einer anderen Methode der Herstellung von primärem Kaliumorthophosphat gesucht, die diese Schwierigkeiten vermeidet. Man könnte sich einen Umsatz in wäßriger Phase nach folgender Beziehung denken:



Die Löslichkeit von KH_2PO_4 beträgt nach MUTHMANN und KUNZE (39) bei etwa $7^\circ = 249,9 \text{ g/Liter}$, nach MENZEL und GAEBLER (45) bei $0^\circ = 12,48 \text{ g/100 g Lösung}$, nach SEIDELL (40) bei $0^\circ = 10,48 \text{ g/100 g Lösung}$, nach eigenen Bestimmungen (Mittel von 6)

¹⁾ Literatur: 9, 10, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 32, 35, 36, 37, 39, 40, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 62, 63, 69, 70.

bei $0^\circ = 15,5 \text{ g}/100 \text{ g}$ Lösung. Wenn man die JAENECKE'schen Werte (48) umrechnet, ergibt sich bei 0° eine Löslichkeit des KH_2PO_4 zu etwa $20 \text{ g}/100 \text{ g}$ Lösung. Wie es möglich ist, daß derartige Differenzen in den Löslichkeitsangaben für KH_2PO_4 bei 0° auftreten können, ist unverständlich.

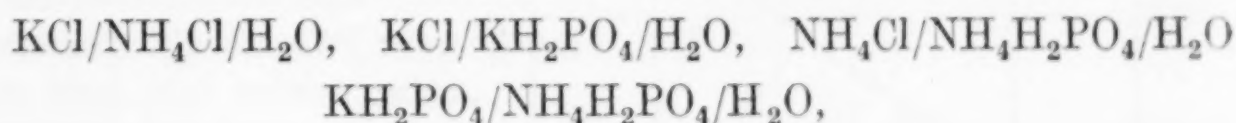
Die Löslichkeit der Einzelsalze (39, 40) betragen:

Temperatur in $^\circ \text{C}$	g Mole/l Liter			
	KCl	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	KH_2PO_4	NH_4Cl
0	3,86	1,98	1,35	5,55
25	4,76	3,60 ¹⁾	1,85	7,35
50	5,72	5,90 ¹⁾	3,04	9,42
60	6,11	7,16	3,60 ¹⁾	10,32
70	6,48	8,35 ¹⁾	4,25	11,25
80	6,96	10,28	5,00 ¹⁾	12,26

Das Löslichkeitsprodukt beträgt für die Salzpaare:

	KCl/ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$
bei 0°C	$3,86 \cdot 1,98 = 7,64$	$1,35 \cdot 5,55 = 7,49$
„ 25 $^\circ$	$4,76 \cdot 3,60 = 17,1$	$1,85 \cdot 7,35 = 13,6$
„ 50 $^\circ$	$4,72 \cdot 5,90 = 33,8$	$3,04 \cdot 9,42 = 28,6$
„ 60 $^\circ$	$6,11 \cdot 7,16 = 43,8$	$3,60 \cdot 10,32 = 37,2$
„ 70 $^\circ$	$6,48 \cdot 8,35 = 54,1$	$4,25 \cdot 11,25 = 47,8$
„ 80 $^\circ$	$6,86 \cdot 10,28 = 70,6$	$5,00 \cdot 12,26 = 61,3$

Von 0 — 80° ist das Löslichkeitsprodukt für $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{Cl}$ das kleinere. KH_2PO_4 und NH_4Cl also das stabile Salzpaar. Um einen allgemeinen Einblick in das vorliegende quaternäre System $(\text{K}, \text{NH}_4) \cdot (\text{Cl}, \text{H}_2\text{PO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ zu bekommen, wurde das Phasendiagramm bei 0° ermittelt. Es wurde zerlegt in die vier ternären Systeme



die für sich untersucht wurden, und in die quaternären Lösungen des Innensystems.

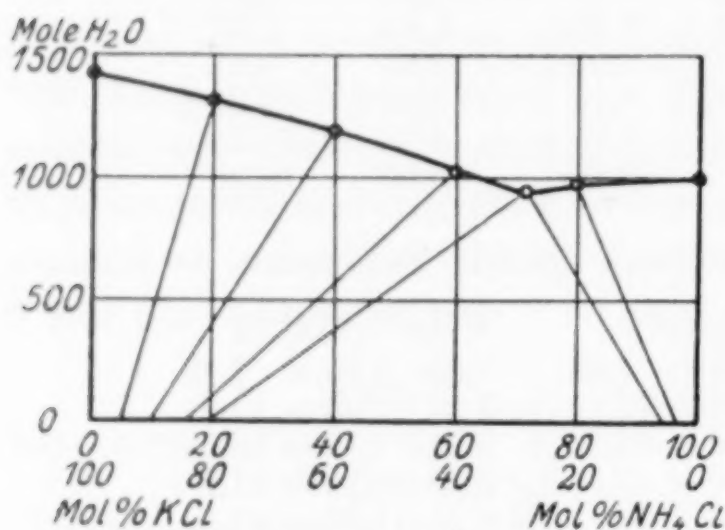
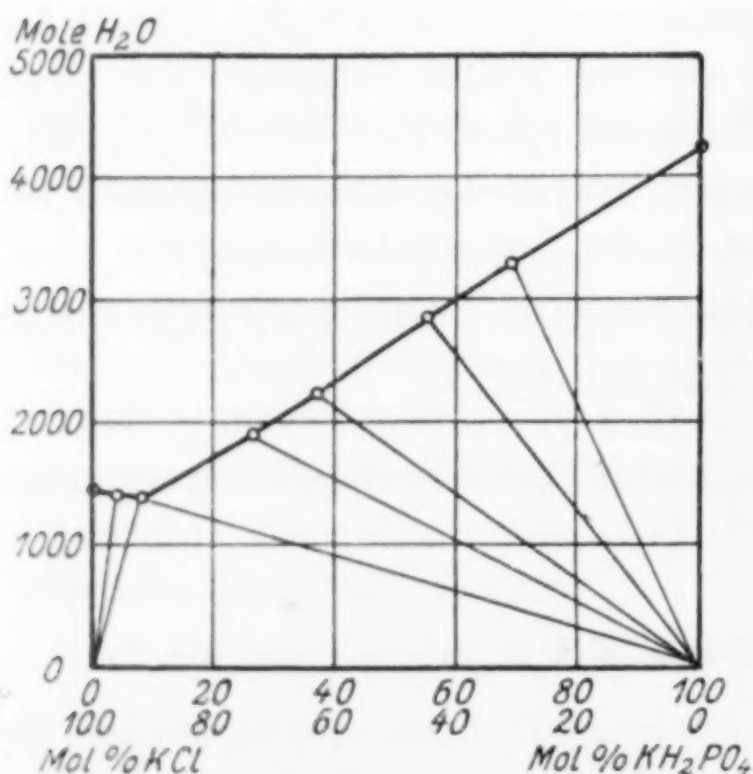
Das ternäre System $\text{KCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ bei 0°C (Tabelle 7 und Fig. 1).

Dieses System ist schon verschiedentlich untersucht worden, die Ergebnisse stimmen gut überein. Die neuesten Werte von E. JAENECKE (48) wurden übernommen und die Zusammensetzung der Mischkristalle interpoliert. Die Löslichkeiten wurden hier wie im folgenden in JAENECKE's Form (Mole H_2O auf 100 Mole Salz) angegeben.

¹⁾ Werte interpoliert.

Tabelle 7.

Nr.	Mol %		Mole H ₂ O	Bodenkörper	
	KCl	NH ₄ Cl		Salz	Mol-% KCl
1	100	—	1440	KCl	100,0
2	80	20	1330 ¹⁾	"	95,0
3	60	40	1200 ¹⁾	"	90,0
4	40	60	1030 ¹⁾	"	84,0
5	28,5 ¹⁾	71,5 ¹⁾	950 ¹⁾	KCl/NH ₄ Cl	81,0/4,5 ¹⁾
6	20	80	990	NH ₄ Cl	3,5
7	—	100	1000	"	—

Fig. 1. KCl-NH₄Cl-H₂O bei 0°.Fig. 2. KCl-KH₂PO₄-H₂O bei 0°.

Der Bodenkörper wurde in einem porösen Tiegel bis zur Analysentrockne elektrisch zentrifugiert, mikroskopiert und analysiert. Die Mutterlauge läßt sich in der elektrischen Zentrifuge praktisch vollkommen entfernen. Diese Methode ist recht brauchbar und ist dem Trocknen auf Tontellern vorzuziehen.

¹⁾ Werte von JÄNECKE.

Fig. 1 zeigt die Mischkristallücke, die sich von 4,5—81 Mol-% KCl erstreckt. Der Zweisalzpunkt, bei dem die Lösung mit den beiden Grenzmischkristallen im Gleichgewicht ist, liegt bei 28,5 Mol-% KCl.

Das ternäre System

KCl-KH₂PO₄-H₂O bei 0 ± 1/10° C.

Dieses ist in der uns zugänglichen Literatur nicht bekannt. Es wurde neu ermittelt (vgl. Tabelle 8 und Fig. 2).

Löslichkeitsbestimmungen: Wechselnde Gemische der Salze wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in 150 cm³ Schüttelflaschen übergossen. Schüttelung im Thermostaten bis zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts 2 bis 4 Tage. Temperatur = 0 ± 1/10° C.

Analyse: 10 cm³ der Lösung wurden gewogen, zu 100 cm³ aufgefüllt und analysiert.

Tabelle 8.

Nr.	Dichte	Mol-%		Mole H ₂ O	Bodenkörper
		KCl	KH ₂ PO ₄		
1	1,1420	100,0	—	1440	KCl
2	1,1690	95,8	4,2	1420	„
3	1,1750	92,1	7,9	1415	KCl-KH ₂ PO ₄
4	1,1427	73,0	27,0	1840	KH ₂ PO ₄
5	1,1199	62,7	37,3	2210	„
6	1,1183	44,9	55,1	2860	„
7	1,1179	31,7	68,3	3320	„
8	1,1158	18,1	81,9	3540	„
9	1,1151	—	100,0	4125	„

Bodenkörper des Versuchs 2: KCl.

Berechnet: K₂O = 63,17% Gefunden: K₂O = 63,10%
 „ Cl = 47,56% „ Cl = 47,60%

Bodenkörper der Versuche 4—8: KH₂PO₄.

Berechnet: K₂O = 34,59% Gefunden: K₂O = 34,62%
 „ P₂O₅ = 52,17% „ P₂O₅ = 52,13%

Ergebnis: Es treten weder Doppelsalze noch Mischkristalle auf. Bei 92% KCl ist ein Löslichkeitsmaximum, die Lösung befindet sich im Gleichgewicht mit KCl und KH₂PO₄. Die Dichte zeigt hier ebenfalls ein Maximum.

Das ternäre System NH₄Cl-NH₄H₂PO₄-H₂O bei 0 ± 1/10° C.

Ergebnis: Als Bodenkörper treten nur Ammoniumchlorid und Monoammoniumorthophosphat auf. Der Zweibodenkörperpunkt liegt bei 92% HN₄Cl (vgl. Tabelle 9 und Bild 3).

Tabelle 9.

Nr.	Dichte	Mol-%		Mole H ₂ O	Bodenkörper
		NH ₄ Cl	NH ₄ H ₂ PO ₄		
1	1,0655	100,0	—	1000	NH ₄ Cl
2	1,0831	98,3	1,7	990	„
3	1,0846	92,2	7,8	955	NH ₄ Cl-NH ₄ H ₂ PO ₄
4	1,0872	78,6	21,4	1490	NH ₄ H ₂ PO ₄
5	1,0887	62,9	37,1	2060	„
6	1,0955	44,6	55,4	2270	„
7	1,0990	20,2	79,8	2450	„
8	1,1043	—	100,0	2815	„

Bodenkörper des Versuch 2: NH₄Cl.

Berechnet: N = 26,18% Gefunden: N = 26,11%
 „ Cl = 66,28% „ Cl = 66,30.

Bodenkörper der Versuche 4—7: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Berechnet: N = 12,17

Gefunden N = 12,45%

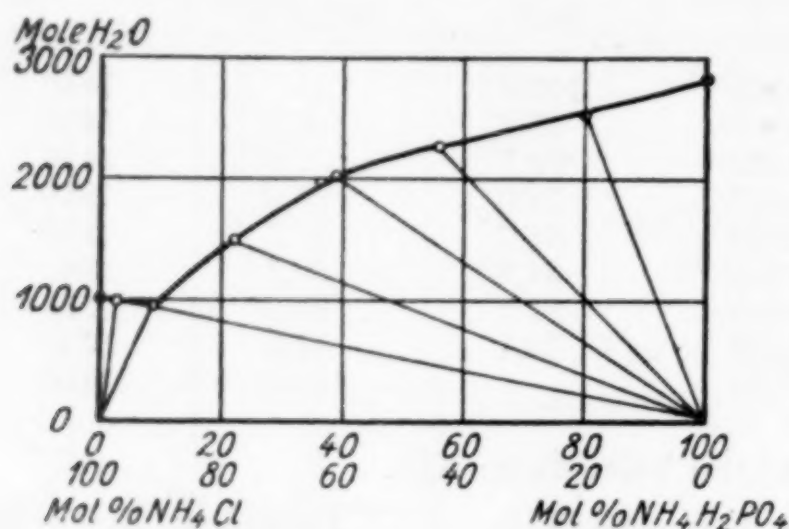
,, P_2O_5 = 61,72,, P_2O_5 = 61,79%Fig. 3. $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 0° .Das ternäre System $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei $0 \pm \frac{1}{10}^\circ \text{C}$.

Tabelle 10.

Nr.	Dichte	Lösung = Mol-%		Mole H_2O	Bodenkörper = Mol-%	
		KH_2PO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		KH_2PO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
1	1,1043	—	100,0	2815	—	100,0
2	1,1312	12,4	87,6	2450	6,5	93,5
3	1,1350	15,3	84,7	2350	9,0	91,0
4	1,1447	18,2	81,8	2280	13,2	86,8
5	1,1568	26,4	73,6	2200	23,2	76,8
6	1,1574	31,2	68,8	2130	30,7	69,3
7	1,1611	35,2	64,8	2105	35,9	64,1
8	1,1604	36,4	63,6	2120	42,4	57,6
9	1,1603	38,1	61,9	2130	48,8	51,2
10	1,1571	44,2	55,8	2240	71,1	28,9
11	1,1577	49,3	50,7	2325	81,9	18,1
12	1,1472	54,7	45,3	2540	87,8	12,2
13	1,1393	67,4	32,6	2950	94,5	5,5
14	1,1169	80,6	19,4	3400	96,7	3,3
15	1,1151	100,0	—	4125	100,0	—

Ergebnis: KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bilden eine kontinuierliche Mischkristallreihe, was bisher nicht bekannt war (Bild 4 und 4a). Die Kurve zeigt ein Löslichkeitsmaximum bei 35% KH_2PO_4 . Als Bodenkörper treten nur Mischkristalle von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ auf, die unterhalb 35% KH_2PO_4 an $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und oberhalb an KH_2PO_4 reicher sind.

Das Innensystem: Von den Zweisalzpunkten ausgehend, wurde durch Zusatz eines dritten Salzes das Innere des Systems durch zahlreiche Bestimmungen erforscht, insbesondere wurden die Zweisalzlösungen in ihrem Verlauf festgelegt.

Die vier Ionen K , NH_4 , Cl , H_2PO_4 sind in Tabelle 11 zu den drei Salzen KCl , NH_4Cl , KH_2PO_4 zusammengefaßt. Eine andere mögliche Zusammenfassung etwa nach KCl , NH_4Cl , $NH_4H_2PO_4$ wäre gleichberechtigt.

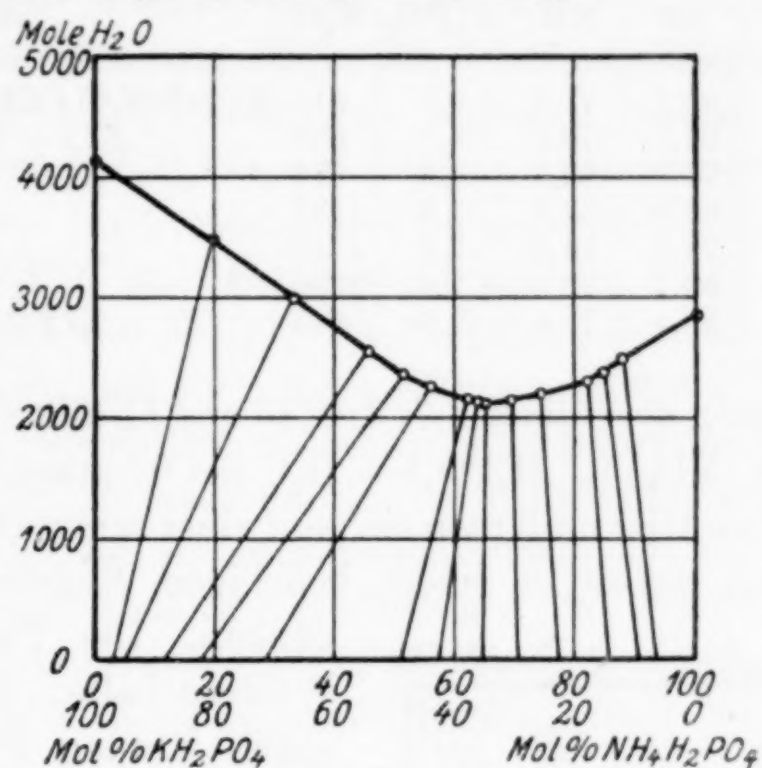


Fig. 4. KH_2PO_4 - $NH_4H_2PO_4$ - H_2O bei 0° .

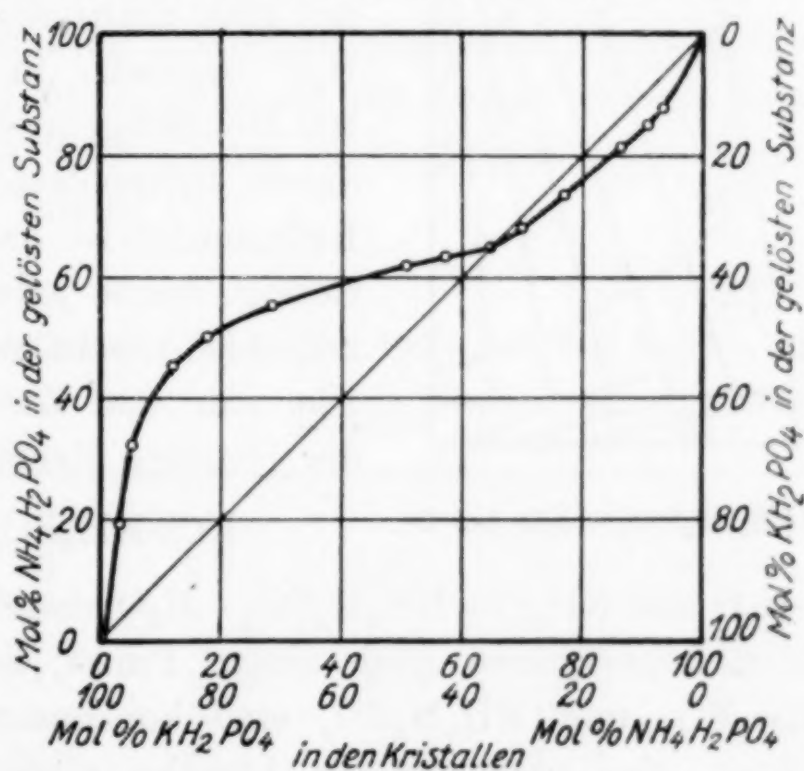


Fig. 4a. Mischkristalle KH_2PO_4 - $NH_4H_2PO_4$ bei 0° .

Zwei Bodenkörperlösungen und Dreisalzpunkt (siehe Tabelle 11 und Fig. 5).

Tabelle 11.

Nr.	Dichte	Mol-%				Mole H_2O	Bodenkörper-Mischkristalle von
		K	Cl	NH_4	H_2PO_4		
1	1,1100	8,0	92,4	92,0	7,6	925	$NH_4Cl/NH_4H_2PO_4$
2	1,1134	12,1	92,3	87,9	7,7	905	" "
3	1,1300	17,9	91,9	82,1	8,1	888	" "
4	1,1335	24,4	91,5	75,6	8,5	850	" "

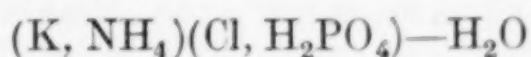
81 Mol-% KCl. Die aus dem Randsystem $\text{KCl}-\text{KH}_2\text{PO}_4$ kommenden Zweibodenkörperlösungen befinden sich im Gleichgewicht mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -armen Mischkristallen von KH_2PO_4 und mit NH_4Cl -armen Mischkristallen von KCl. Die Zweibodenkörperlösungen, die im $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Randsystem beginnen, haben KH_2PO_4 -arme Mischkristalle von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und KCl-arme Mischkristalle von NH_4Cl als Bodenkörper. Im Dreisalzpunkt befinden sich Mischkristalle von $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ im Gleichgewicht mit den beiden Grenzmischkristallen von KCl und NH_4Cl . Die Verteilung der vier Komponenten K, NH_4 , Cl, H_2PO_4 auf die beiden Mischkristalle der Zweisalzpunkte läßt sich experimentell nur näherungsweise bestimmen. Wie wir gesehen haben (vgl. Tabellen 7 und 10), ist jedoch die Zusammensetzung der Mischkristalle von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Man kann in erster Annäherung annehmen, daß die Abhängigkeit der Mischkristallzusammensetzung von der Zusammensetzung der Lösung durch Anwesenheit eines zweiten Mischkristalles, der wieder durch seine in Lösung befindlichen Anteile bestimmt ist, nicht oder nur unwesentlich verändert wird. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die aus den ternären Systemen erhaltenen Daten für die Zusammensetzung der Mischkristalle auf das ganze System übertragen. Daß dieses Bild des Systems den tatsächlichen Verhältnissen recht nahe kommt, zeigt Tabelle 12.

Dreisalzlösungen im $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Feld bei $0 \pm 1/10^\circ \text{C}$.

Tabelle 12.

Nr.	Mol-%				Mole H_2O	Bodenkörper = Mol-%	
	K	Cl	NH_4	H_2PO_4		KH_2PO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
1	57,8	90,2	42,2	9,8	1090	85,5	14,5
2	49,2	54,1	50,8	45,9	1690	78,9	21,1
3	45,5	66,2	54,5	33,8	1680	71,7	28,3
4	42,7	72,6	57,3	27,4	1450	66,1	33,9
5	43,3	72,8	56,7	27,2	1565	64,8	35,2
6	40,9	80,3	59,1	19,7	1135	62,2	37,8
7	38,9	86,9	61,1	13,1	1130	62,2	37,8
8	44,2	73,3	55,8	26,7	1555	56,4	43,6
9	36,9	75,5	63,1	24,5	1665	55,7	44,3
10	26,6	90,2	73,4	9,8	925	31,2	68,8
11	28,7	81,7	71,3	18,3	1235	29,2	70,8

Das Raumdiagramm des quaternären Systems



bei 0° (Fig. 6) ist in sogenannter Militärperspektive gezeichnet, indem die Mole H₂O auf Senkrechten aufgetragen sind.

Herstellung von KH₂PO₄-NH₄H₂PO₄-Gemischen aus KCl und NH₄H₂PO₄.

a) Ausgangsverhältnis KCl:NH₄H₂PO₄ = 1:1.

Der darstellende Punkt einer äquimolaren KCl-NH₄H₂PO₄-Lösung liegt bei 0° in der Mitte des Quadrats (Fig. 5), also im

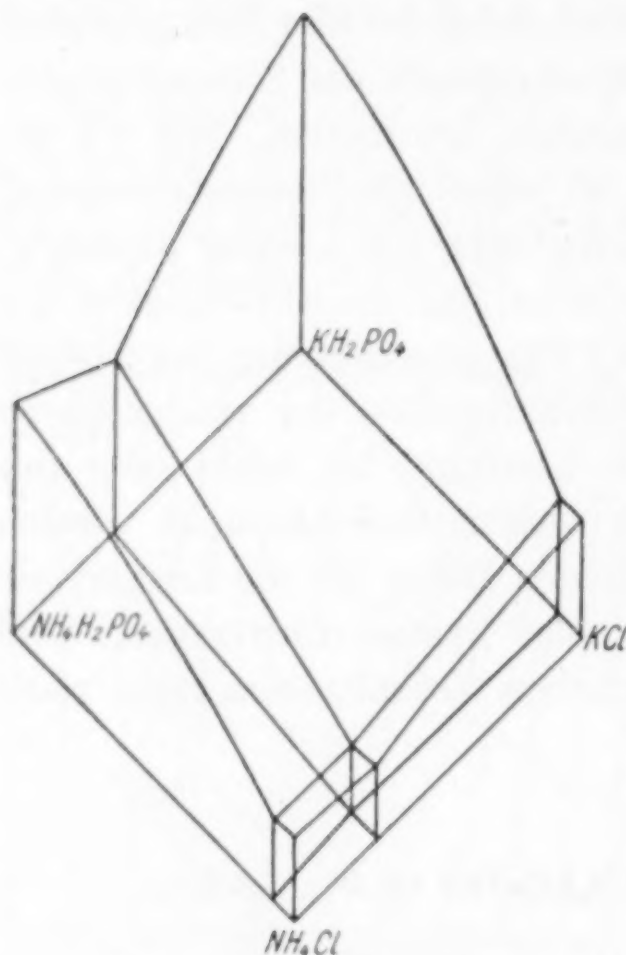
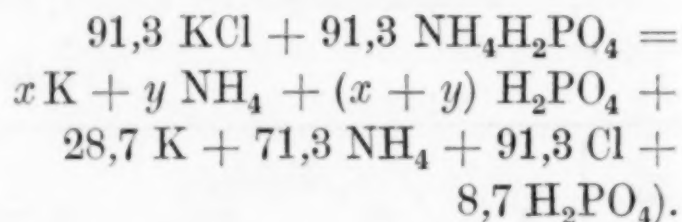


Fig. 6. Raumdiagramm
(K, NH₄)(Cl, H₂PO₄)-H₂O bei 0°.

KH₂PO₄/NH₄H₂PO₄-Feld. Bei isothermer Verdunstung wird sich diese Lösung unter Abscheidung von KH₂PO₄-reichen Mischkristallen so lange ändern, bis sie die Zusammensetzung des Dreisalzpunktes erreicht hat. Der Dreisalzpunkt ist Kristallisationsendpunkt. Seine Zusammensetzung sei mit Lauge D bezeichnet und beträgt 28,7 K, 71,3 NH₄, 91,3 Cl, 8,7 H₂PO₄ und 810 H₂O. Es sind je 91,3 Mol KCl und NH₄H₂PO₄ anzuwenden. Diese lösen sich unter Spaltung des Komplexes in 810 Mol H₂O nach der Gleichung:



Daraus errechnet sich: $x = 62,6$, $y = 20,0$, $x + y = 82,6$.

Die Ausbeuten errechnen sich wie folgt:

K-Ausbeute	=	68,6%
NH ₄ - „	=	21,9%
H ₂ PO ₄ - „	=	90,5%

Es ist zu beachten, daß die K- und NH₄-Ausbeuten infolge der Mischkristallbildung variabel sind. Diese Zahlen beziehen sich nur auf den Dreisalzpunkt als Kristallisationsendpunkt.

Versuch 1. $\frac{1}{5}$ Mol KCl (= 15,0 g) und $\frac{1}{5}$ Mol NH₄H₂PO₄ (= 23,0 g) wurden in 40 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf 0° C fielen 22 g Salz aus.

Eine Analyse desselben ergab:

$$\begin{aligned} \text{N} &= 3,58\% \\ \text{K}_2\text{O} &= 24,27\% \\ \text{P}_2\text{O}_5 &= 55,41\% \\ \text{Cl} &= 0,35\% \end{aligned}$$

Es wurden

eingeführt:

erhalten:

$$\begin{array}{ll} 2,80 \text{ g N} & 0,79 \text{ g N} \\ 9,42 \text{ g K}_2\text{O} & 5,35 \text{ g K}_2\text{O} \\ 14,20 \text{ g P}_2\text{O}_5 & 12,20 \text{ g P}_2\text{O}_5 \end{array}$$

Die Ausbeuten betrugen also:

$$\begin{aligned} \text{N-Ausbeute} &\text{ etwa } 28\% \\ \text{K-Ausbeute} &\text{ etwa } 57\% \\ \text{P-Ausbeute} &\text{ etwa } 85\% \end{aligned}$$

Man erhält hierbei ein Gemisch von KH_2PO_4 und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Mischkristallen im ungefähren Molverhältnis 2:1 mit einer Ausbeute an in Form von Ammoniumphosphat eingeführter Phosphorsäure von 85%.

b) Ausgangsverhältnis $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 > 1:1$.

In Fig. 5 ist zu erkennen, daß hierbei das Verhältnis im ausgefallenen Salz zugunsten des KH_2PO_4 sich verschiebt. Auf die Berechnung der theoretischen Ausbeuten ist hier verzichtet.

Versuch 2. 22,5 g KCl und 23,0 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Molverhältnis = 1,5:1) ergaben mit 70 cm³ Wasser bei 0° C 20 g Salz, das mit 5 cm³ H_2O gewaschen wurde.

$$\begin{aligned} \text{Analyse:} \quad \text{N} &= 1,60\% \\ \text{K}_2\text{O} &= 31,10\% \\ \text{P}_2\text{O}_5 &= 54,50\% \end{aligned}$$

Man erhält also bei einem Überschuß von KCl recht KH_2PO_4 -reiche Mischkristalle.

c) Ausgangsverhältnis $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < 1:1$.

Aus der Kenntnis der Lauge D ergibt sich, daß 91,3 KCl, 182,6 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und 810 H_2O anzuwenden sind.

$$\begin{aligned} 91,3 \text{ KCl} + 182,6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 &= x\text{K} + y\text{NH}_4 + (x + y)\text{H}_2\text{PO}_4 \\ &+ (28,7\text{K} + 71,3\text{NH}_4 + 91,3\text{Cl} + 8,7\text{H}_2\text{PO}_4). \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich der Ionen errechnet sich:

$$x = 62,6 \quad y = 111,3 \quad x + y = 173,9.$$

Die Ausbeuten betragen demnach im günstigsten Falle:

$$\begin{aligned} \text{K-Ausbeute} &= 68,6\% \\ \text{NH}_4^- &= 61,1\% \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- &= 95,3\% \end{aligned}$$

Versuch 3. 15,0 g KCl und 46,0 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Molverhältnis = 1:2) wurden mit 50 cm³ H_2O bei 0° C behandelt. Ausbeute = 47,1 g Salz.

Analyse:

$$\begin{aligned} \text{N} &= 6,11\% \\ \text{K}_2\text{O} &= 19,65\% - 1,89 \text{ K}_2\text{O} = 17,76\% \text{ K}_2\text{O} \\ \text{P}_2\text{O}_5 &= 55,88\% \\ \text{Cl} &= 1,42\% \text{ äquivalent } 1,89 \text{ K}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Es wurden	eingeführt:	erhalten:
	5,60 g N	2,88 g N
	9,42 g K ₂ O	8,35 g K ₂ O
	28,40 g P ₂ O ₅	26,30 g P ₂ O ₅

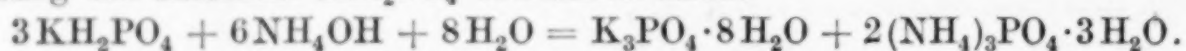
Die Ausbeuten betragen:

$$\begin{aligned} \text{N-Ausbeute} &= 51,4\% \\ \text{K}_2\text{O-Ausbeute} &= 88,7\% \\ \text{P}_2\text{O}_5\text{-Ausbeute} &= 92,7\%. \end{aligned}$$

Bei einem Überschuß von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ erhält man also wesentlich bessere Ausbeuten sowohl an K_2O wie auch an P_2O_5 . Das Molverhältnis in dem Mischsalz ist ungefähr 1:1. Die Durchführung der Reaktion mit dem zuletzt beschriebenen Molverhältnis erscheint besonders dann vorteilhaft, wenn das Endprodukt als Düngemittel Verwendung finden soll. Bei guten Materialausbeuten ist der Mischdünger chlorfrei und vereinigt N, K_2O und P_2O_5 in sich.

Teil III. Herstellung von Dikaliumorthophosphat¹⁾.

Sekundäres Kaliumorthophosphat wurde bisher in beschränktem Maße entweder durch Erhitzen von Phosphorsäure mit K_2S oder durch Neutralisieren von Phosphorsäurelösungen mit Ätzkali hergestellt. CORELLI (52) gibt an, daß beim Einleiten von Ammoniak in Lösungen von KH_2PO_4 bei tiefer Temperatur $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entstehe. Nach einem deutschen Verfahren (77) entsteht beim Sättigen von KH_2PO_4 -Lösungen mit Ammoniak ein Gemisch von $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Eine Erklärung ist nicht gegeben. Man könnte nun eine Spaltung des Moleküls KH_2PO_4 annehmen nach:



Unsere Versuche bestätigen diese Annahme (vgl. Tabelle 13). $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnte nicht erhalten werden.

Ein Vergleich der beiden Produkte zeigt, daß sie identisch sind (kleine Abweichung im Kristallwassergehalt!). Das nach der auf d. S. stehenden Beziehung erhaltene Gemisch aus Trikalium- und Triammoniumphosphat kann nicht in seine beiden Bestandteile zerlegt werden, da dasselbe an der Luft Ammoniak und Wasser abgibt und beim Umsetzen mit Wasser in KH_2PO_4 zurückgeht. Man konnte also bisher nicht aus KH_2PO_4 ein höherwertiges Kaliumphosphat gewinnen. Tabelle 13 zeigt Versuche, die die Gewinnung von K_2HPO_4 aus KH_2PO_4 zum Ziel hatten.

Versuche: Wechselnde Mengen von KH_2PO_4 wurden mit Ammoniakwasser verschiedener Konzentration behandelt oder in KH_2PO_4 -Lösungen Ammoniakgas

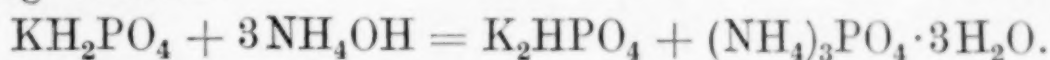
¹⁾ Literatur: 5, 7, 13, 22, 23, 25, 36, 38, 39, 42, 52, 55, 56, 61, 77.

eingeleitet. Die Bodenkörper konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nur mikroskopisch untersucht werden.

Tabelle 13.

Nr.	t° in °C	% NH ₃	% K ₂ O	% P ₂ O ₅	K ₂ O: P ₂ O ₅	Bodenkörper
1	0	2,88	16,57	20,60	2 : 1,65	(NH ₄) ₂ HPO ₄
2	1	4,32	9,63	12,85	2 : 1,77	"
3	0	13,67	1,10	0,93	2 : 1,12	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 3 aq
4	1	14,10	1,14	0,86	2 : 1	"
5	0	14,75	2,48	1,81	2 : 1	"
6	etwa 30	9,10	8,87	6,70	2 : 1	"
7	0	15,95	1,02	0,62	2 : 0,81	"
8	0	16,37	0,94	0,55	2 : 0,77	"
9	0	19,69	0,79	0,45	2 : 0,75	"
10	0	21,15	0,40	0,81	etwa 3 : 1	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 3 H ₂ O + K ₃ PO ₄ · 8 H ₂ O

Tabelle 13 zeigt, daß mit steigender Ammoniakkonzentration immer mehr Ammoniumphosphat ausfällt, während die Lösung sich an Kalium anreichert. Für die Versuche 4, 5 und 6 läßt sich folgende Beziehung ableiten:



Beim Eindampfen der Lösungen dieser Versuche erhält man nach Vertreiben des Ammoniaks K₂HPO₄.

Teil IV. Herstellung von kristallisiertem Dikaliumorthophosphat¹⁾.

Es hat nicht an Versuchen zur Herstellung von kristallisiertem sekundärem Kaliumorthophosphat gefehlt. BERZELIUS gibt an, daß er beim Verdampfen von mit K₂CO₃ gerade neutralisierten Phosphorsäurelösungen unregelmäßige Kristalle von K₂HPO₄ bekommen habe. GRAHAM konnte dagegen das Salz nicht kristallisiert erhalten. Ausführliche Versuche von STAUDENMAYER führten zu zwei Doppelsalzen. Nach seinen Angaben kristallisiert aus einer Lösung von 1 Mol KH₂PO₄ und $\frac{1}{3}$ Mol K₂CO₃, 2 K₂HPO₄ · KH₂PO₄ · H₂O aus. Es ist identisch mit dem von BERZELIUS erhaltenen Salz. Bei Anwendung von KOH statt K₂CO₃ erhielt er 3 K₂HPO₄ · KH₂PO₄ · 2 H₂O, das sehr zerfließlich ist. Ein kristallisiertes Dikaliumorthophosphat konnte er nicht erhalten. I. D'ANS, O. SCHREINER (51) und E. JAENECKE (49), 1928 bestimmten die Löslichkeit bei 0° und 25° C und erhielten ebenfalls nur K₂HPO₄. Nachdem JAENECKE (49) durch Einleiten von Ammoniak in Lösungen von K₃PO₄ ein kristallisiertes tertiäres Kaliumorthophosphat (K₃PO₄ · 8aq) erhalten hatte, bestand zwischen dem gut kristallisierenden KH₂PO₄ und K₃PO₄ · 8 H₂O eine Lücke, die auszufüllen der Zweck der nachstehenden Versuche ist.

Versuch 1. Eine heiß gesättigte Lösung von K₂HPO₄ wurde in einem offenen Becherglas zur Kristallisation hingestellt. Im Verlauf mehrerer Stunden kristallisierten große Kristalle aus, deren Analyse zu dem noch nicht bekannten Salz:

$$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

führte.

¹⁾ Literatur: 26, 29, 33, 35, 37.

Analyse:	Für $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$.
	Berechnet: Gefunden:
	$K_2O = 41,26\% = 41,20\%$
	$P_2O_5 = 31,12\% = 31,28\%$
	Konstitutions- $H_2O = 3,95\% = 3,94\%$
	Kristall- $H_2O = 23,67\% = 23,60\%$.

Versuch 2. 87,13 g K_2HPO_4 ($= \frac{1}{2}$ Mol) wurden in 30 cm³ Wasser (27,02 g $= 1\frac{1}{2}$ Mol) bis zum Sieden (Siedep. 128° C) erhitzt. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas bedeckt. Nach 2 Tagen war noch keine Kristallbildung eingetreten. Nachdem mit einem $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ -Kristall geimpft worden war, erstarrte die ganze Flüssigkeit innerhalb einer Stunde unter ziemlicher Erwärmung zu einem Kristallkuchen.

Analyse:	$K_2O = 41,45\%$
	$P_2O_5 = 31,25\%$
	Konstitutions- $H_2O = 4,10\%$
	Kristall- $H_2O = 23,90\%$.

Versuch 3. Ein Teil der Lösung des Versuchs 2 wurde, nachdem nach 2 Tagen keine Kristallisation eingesetzt hatte, offen ohne Bedeckung stehen gelassen. Nach 24 Stunden war auch hier Kristallbildung eingetreten.

Analyse:	$K_2O = 40,90\%$
	$P_2O_5 = 31,22\%$
	Konstitutions- $H_2O = 4,06\%$
	Kristall- $H_2O = 23,65\%$.

Versuch 4. 68 g KH_2PO_4 und 28 g KOH (Molverhältnis = 1:1) wurden in 35 cm³ Wasser bis zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden war die Lösung in großen Kristallen kristallisiert.

Analyse:	$K_2O = 41,15\%$
	$P_2O_5 = 31,03\%$
	Konstitutions- $H_2O = 4,06\%$
	Kristall- $H_2O = 23,40\%$.

Aus diesen und weiteren hier nicht angeführten Analysen errechnet sich also übereinstimmend die Zusammensetzung des neuen Salzes zu $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. Die Lösungen, die bedeckt waren, kristal-

lisierten erst nach Entfernung des Uhrglases oder Impfen. Es genügen also die in der Luft vorhandenen Kristallkeime zur Einleitung der Kristallisation. Sie ging auch regelmäßig bei diesen Lösungen von der Oberfläche aus.



Fig. 7. $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$.

Es wurden drei Kristallformen beobachtet. Aus langsam kristallisierenden Lösungen wurden die ersten Kristalle herausgenommen (5 mm lang, 2 mm breit). Die Seiten der Kristalle werden von drei Flächen gebildet, die sich in einem Winkel von etwa 60° schneiden. Die Spitze ist schräg abgeschnitten (vgl. Fig. 7a). Bei

weiterer langsamer Kristallisation wachsen die Kristalle meist zu einem Kuchen zusammen, aus dem bis zu mehreren Zentimetern große Kristalle herausragen. Diese sind abgeplattet und erwecken den Anschein, als ob zwei Kristalle der obengenannten Art zusammengewachsen wären (Fig. 7b). Bei schneller Kristallisation besonders aus konzentrierten Lösungen wurden bis zu 8 cm lange Nadeln erhalten (Fig. 7c).

Die Bestimmung des Umwandlungspunktes bzw. Schmelzpunktes durch Erwärmen einer Probe unter Beobachtung der Temperatur ergab keinen Haltepunkt. Bei etwa 50° beginnt die Probe teilweise zu schmelzen. Über 100° wird sie wieder fest. (Bildung von K_2HPO_4 .) Beim Abkühlen dagegen zeigt sich ein deutlicher Haltepunkt. Drei Abkühlungskurven ergaben einen Haltepunkt bei $48,35^{\circ}$, $48,33^{\circ}$, $48,32^{\circ}$. Der Umwandlungspunkt liegt also bei $48,33 \pm \frac{1}{10}^{\circ}$. Unterhalb dieser Temperatur ist $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabil, oberhalb wahrscheinlich das wasserfreie Salz. Zwei Proben, die 12 Stunden bei einer Temperatur von 50° gehalten worden waren, ergaben keine übereinstimmenden Wassergehalte.

Die Bestimmung des spez. Gewichts wurde in einem Gemisch von Bromoform und Benzol nach der Schwebemethode vorgenommen.

Spez. Gewicht von $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2,0256$ $t = 25^{\circ}\text{C}$. (Mittel von zwei Bestimmungen.)

Teil V. Herstellung von Kalisalpeter und Pottasche aus Dikaliumorthophosphat¹⁾.

Verfügt man über eine genügend billige Herstellung des K_2HPO_4 ohne Verwendung teurer Kalisalze (vgl. Teil III), so läßt sich dasselbe zu mannigfachen technischen Umsetzungen verwenden. Im folgenden sind einige Versuche in dieser Richtung beschrieben.

Kalisalpeter.

Versuch: $\frac{1}{5}$ Mol K_2HPO_4 (17,4 g) wurde mit $\frac{1}{5}$ Mol 60%iger Salpetersäure verrührt. Die Reaktionswärme läßt das vorhandene Wasser verdampfen. Das Reaktionsprodukt ist streufähig und eignet sich als Mischdünger.



Das Gemisch von KH_2PO_4 und KNO_3 kann auch durch fraktionierte Kristallisation in seine Bestandteile zerlegt werden. (KH_2PO_4 schwerer löslich wie KNO_3).

Pottasche.

Versuch 1. 17,4 g K_2HPO_4 und 7,9 g NH_4HCO_3 (Molverhältnis 1:1) wurden mit $25\text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ bei 18°C geschüttelt. Nach 24 Stunden wurden etwa 5 g Bodenkörper erhalten.

¹⁾ Literatur: 6, 25, 27.

Eine Analyse ergab:

Für KHCO_3 :Berechnet: $\text{K}_2\text{O} = 47,05\%$
 $\text{CO}_2 = 43,95\%$ Gefunden: $\text{K}_2\text{O} = 47,86\%$
 $\text{CO}_2 = 44,00\%$

Versuch 2. 17,4 g K_2HPO_4 und 11,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Molverhältnis 1:1) wurden mit 25 cm³ H_2O bei 18° C behandelt. Bodenkörper = 4,6 g.

Analyse:

Gefunden: $\text{K}_2\text{O} = 50,51\%$
Gesamt- $\text{CO}_2 = 42,59\%$
davon
Carbonat $\text{CO}_2 = 2,46\%$
Bicarbonat $\text{CO}_2 = 40,13\%$

Berechnet für:

KHCO_3 $\text{K}_2\text{O} = 47,05\%$
 $\text{CO}_2 = 43,95\%$
 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{aq}$ $\text{K}_2\text{O} = 54,06\%$
 $\text{CO}_2 = 25,25\%$

Das Salz besteht aus Kaliumbicarbonat (94 %) und Carbonat. Ausbeute an K_2O in Form von Kaliumbicarbonat und Carbonat etwa 50 %, wenn Gesamt- K_2O des $\text{K}_2\text{HPO}_4 = 200\%$ gesetzt wird.

Versuch 3. 17,4 g K_2HPO_4 und 15,8 g NH_4HCO_3 (Molverhältnis 1:2) 20 cm³ H_2O , $t = 18^\circ \text{C}$. Bodenkörper = 9,5 g.

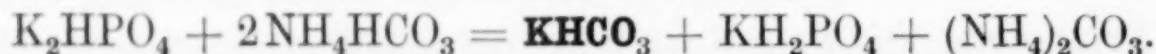
Analyse:

Gefunden: $\text{K}_2\text{O} = 45,35\%$
Gesamt- $\text{CO}_2 = 43,12\%$
davon
Bicarbonat $\text{CO}_2 = 42,06\%$
Carbonat- $\text{CO}_2 = 1,06\%$

Berechnet für:

KHCO_3 $\text{K}_2\text{O} = 47,05\%$
 $\text{CO}_2 = 43,95\%$

Die Ausbeute an K_2O beträgt 95 % nach:



Versuch 3 zeigt, daß man aus K_2HPO_4 durch Umsetzung mit NH_4HCO_3 vorteilhaft KHCO_3 gewinnen kann, das auf bekannte Weise in K_2CO_3 überführbar ist. Die Mutterlauge kann nach Wiedergewinnung des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ durch Erhitzen in den Prozeß, wie er im Teil III beschrieben ist, zurückgeführt werden. Die Versuche der Abschnitte IV und V sollen noch weitergeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Beim Erhitzen von KCl und H_3PO_4 auf 350° erhält man KPO_3 .
2. Beim Erhitzen von 1 Mol KCl und 2 Mol H_3PO_4 auf 200° unter Aufblasen von Wasserdampf erhält man $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$.
3. Folgende ternäre Systeme wurden bei 0° untersucht:
 - a) $\text{KCl} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,
 - b) $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,
 - c) $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
4. Das quaternäre System $(\text{K}, \text{NH}_4)(\text{Cl}, \text{H}_2\text{PO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ wurde bei 0° untersucht.
5. An Hand der Diagramme werden die Gewinnung von Kalium- und Ammoniumorthophosphaten aus Kaliumchlorid und Ammoniumorthophosphat besprochen.

6. Es wird eine Herstellungsweise von K_2HPO_4 aus KH_2PO_4 und NH_4OH beschrieben.

7. Die Herstellung des neuen Salzes $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ wird beschrieben.

8. Durch Umsetzung von K_2HPO_4 mit NH_4HCO_3 bzw. $(NH_4)_2CO_3$ lassen sich Kaliumcarbonate erzeugen.

Literatur.

- 1) R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. 2, Abt. 1 (1908); A. BRÄUER u. I. D'ANS, Fortschritte in der anorg. chem. Industrie. — 2) 1, T. 2 (1922, 2152 ff. — 3) 2, T. 2 (1922), 2275 ff. — 4) 2, T. 2 (1926), 1209 ff. — Chemisches Zentralblatt: 5) 1855, 894: C. KRAUT, Über drittelphosphorsaures Ammoniak. — 6) 1863, 905: R. HEIDENHEIN u. L. MEYER, Absorption der Kohlensäure durch Lösungen des neutralen Natriumphosphats. — 7) 1879, 787: F. SESTINI, Über Triammoniumcitrat und Diammoniumphotosantonat. — 8) 1887, 402: L. BLUM, Zersetzung des Chlornatriums durch Phosphorsäure. — 9) 1887, 1095: O. V. GRUBER, Kaliumammoniumsulfat oder Phosphat. — 10) 1888, I, 134: C. V. PETRAEUS, Darstellung von saurem Kaliumphosphat. — 11) 1888, I, 274: P. SABATIER, Über die Schnelligkeit der Umwandlung der Metaphosphorsäure. — 12) 1888, I, 531: C. W. JURISCH, Zersetzung von Chlorammonium mit Phosphorsäure. — 13) 1889, I, 568: G. LUNGE u. T. WIERNICK, Neue Bestimmung der spez. Gew. von Ammoniumlösungen. — 14) 1891, II, 673: TH. MEYER, Über Kali und Ammonphosphate. — 15) 1892, I, 71: I. H. VOGEL, Ammoniumphosphat als Düngesalz. — 16) 1892, II, 31: G. TAMMANN, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate. — 17) 1893, 639: K. u. E. ALBERT, Darstellung von Alkaliphosphaten. — 18) 1893, II, 876: TH. MEYER, Phosphorsaures Kali als Dünger. — 19) 1894, II, 993: R. KRICKMEYER, Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze. — 20) 1894, I, 1125: JAY u. DUPASQUIER, Über die Fabrikation von Kaliumphosphat. — 21) 1902, I, 1345: C. MONTEMARTINI u. U. EGIDI, Studien über die Säuren des Phosphors. — 22) 1903, II, 1304: E. PH. PERMANN, Dampfdruck wäßriger Ammoniaklösungen. — 23) 1904, 1192: A. BOIDIN, Beitrag zum Studium der Einwirkung der Temperatur auf die Alkaliphosphate. — 24) 1906, I, 398: C. ARNOLD u. G. WERNER, Die Reaktionen der drei Phosphorsäuren. — 25) 1906, I, 398: R. C. COWLEY u. I. P. CATFORD, Bestimmung von Alkalimono- und Dicarbonaten. — 26) 1907, II, 503: D. W. HORM, Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. — 27) 1908, II, 335: I. LAWRENCE, HENDERSON u. O. F. BLACK, Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Natriumbicarbonat, Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat bei Körpertemperatur. — 28) 1908, II, 668: N. PARRAVANO u. G. CALCAGANI, Die Polyphosphate. — 29) 1908, II, 926: N. PARRAVANO u. A. MIELI, Saure Phosphate. 30) 1909, II, 104: E. PRIDEAUX, Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Leitfähigkeit in Lösungen von Meta- und Orthophosphorsäure. — 31) 1909, I, 893: G. A. ABBOTT u. W. C. BRAY, Die Ionisationsbeziehungen von Ortho- und Pyrophosphorsäure und ihren Natriumsalzen. — 32) 1911, II, 429: W. BILTZ u. E. MARCUS, Über Ammoniumcarnallit. — 33) 1917, II, 564: I. H. SMITH, Über die Zusammensetzung der Alkaliphosphate und einiger Doppelphosphate. — 34) 1918 I, 994: D. BALAREW, Thermische Dissoziation der Metaphosphorsäure. — 35) 1926,

- 586: O. HASSEL, Über die Kristallstruktur des KH_2PO_4 und isomorpher Salze. — 36) 1926, IV, 2839: A. POSANJAKOW, Zur Frage der Herstellung von Ammoniumphosphat als Düngemittel. — 37) 1927, I, 1807: S. I. KIEL u. G. H. WALLACE, Die Dissoziationsdrucke der Monokalium- und Mononatriumorthophosphate. — 38) 1927, II, 2047: T. E. WARREN, Dissoziationsdrucke der Ammoniumorthophosphate. — 39) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 1918. — 40) A. SEIDELL, Solubilities of inorganic and organic compounds 1, 2, 1928. — 41) Z. f. analyt. Chem. 60 (1921), D. BALAREW, Qualitativer Nachweis der Pytoin Anwesenheit von Ortho- und Metaphosphorsäure. — Z. anorg. u. allg. Chem.: 42) 5, 383: L. STAUDENMAIER, Untersuchung über einige Alkaliorthophosphate. — 43) 24, 368: C. v. KNORRE, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate. — 44) 98, 203: H. E. BOEKE, Über Vierstoffsysteme. — 45) 177, 187: H. MENZEL u. C. GÄBLER, Über Verbindungen von Alkaliphosphaten mit Wasserstoffperoxyd. — 46) 100, 95: v. EITEL, Über Vielstoffsysteme. — Z. f. angew. Chem.: 47) 1928, 653: A. MITTASCH, Über Misch- und Volldünger. — 48) 1928, 916: E. JÄNECKE, Mischkristalle, Lösungen und Schmelzen im System $(\text{K}-\text{NH}_4)(\text{Cl}-\text{NO}_3)$. — 49) Z. f. phys. Chem: 127, 71: E. JÄNECKE, Das quaternäre System $\text{K}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ bei 0° und 25° . — 50) A. FINDLAY, The phase rule. — 51) I. D'ANS u. O. SCHREINER, Dissertation Darmstadt 1909, Untersuchungen über die Systeme Alkali-Schwefelsäure und Alkaliphosphorsäure. — 52) Gazz. chim. ital.: 51, II, 380: R. M. CORELLI, Darstellung und Zusammensetzung eines Kaliumammoniumorthophosphats. — Deutsche Reichspatente: 53) 3 588. — 54) 35 666. — 55) 39 548. — 56) 66 976. — 57) 69 491. — 58) 82 460. — 59) 84 380. — 60) 84 954. — 61) 220 020. — 62) 229 913. — 63) 256 137. — 64) 302 357. — 65) 302 672. — 66) 307 093. — 67) 309 668. — 68) 317 669. — 69) 330 342. — 70) 330 343. — 71) 330 840. — 72) 342 208. — 73) 342 209. — 74) 342 414. — 75) 433 742. — 76) 438 229. — 77) 446 110. — 78) 463 124. — Ausländische Patente: 79) E. P. 2 028. — 80) E. P. 297 009. — 81) U. S. P. 1 456 831. — 82) U. S. P. 1 456 350. — 83) U. S. P. 1 628 792. — 84) F. P. 641 199. — 85) F. P. 643 521. — 86) Schw. P. 116 162. — 87) Schw. P. 116 163.

Karlsruhe i. Baden, Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Fridericiana, Oktober 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1930.

Röntgenographische Untersuchung der Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Von P. ERIK WRETBLAD.

Mit einer Figur im Text.

Die pseudobinären Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ sind zum Gegenstand einer röntgenographischen Untersuchung nach dem Pulververfahren gemacht worden. Fe_2O_3 und Cr_2O_3 bilden eine ununterbrochene Mischkristallreihe; im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ gibt es eine Mischungslücke.

I. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Sowohl Fe_2O_3 als auch Cr_2O_3 kristallisieren isomorph mit Korund rhomboedrisch in Raumgruppe D_{3d}^6 mit zwei Molekülen in dem Elementarrhomboeder. Die Dimensionen und Kantenwinkel der Elementarzelle unterscheiden sich in den beiden Fällen sehr wenig, und zwar sind die Kantenlänge r und der Winkel des Elementarrhomboeders α die folgenden:

	Fe_2O_3		Cr_2O_3	
	r	α	r	α
DAVEY ¹⁾	5,42	55,28°	5,33	55,15°
HARRINGTON ²⁾	5,406	55,28°	—	—
ZACHARIASEN ³⁾	5,42	55,23°	5,35	55,00°

Diese Ähnlichkeit der Kristallstruktur und außerdem die der chemischen Eigenschaften lassen erwarten, daß die Oxyde miteinander feste Lösungen bilden sollen.

Herstellung und Analyse der $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Präparate.

Aus Elektrolytchrom und Elektrolyteisen wurden CrCl_3 - und FeCl_3 -Lösungen von gleicher Konzentration hergestellt. Eine Mischung dieser Lösungen in gewünschtem Verhältnis wurde mit Ammoniak gefällt, die Hydroxydmischung getrocknet, fein gepulvert und dann

¹⁾ W. R. DAVEY, Phys. Rev. **21** (1923), 716, Abstr.

²⁾ E. A. HARRINGTON, Am. Journ. Science **13** (1927), 467—479.

³⁾ W. H. ZACHARIASEN, Skr. Norske Vid. Akad. Oslo, Mat.-Naturvid. Kl. **1928**, Nr. 4, S. 21.

Tabelle 1.

Cr-K-Strahlung.

Pulverphotogramme

Linie Nr.	R	Indizes $h\ k\ l$ rhombodrisch	Fe ₂ O ₃ ¹⁾			Fe ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃ = 3 : 1		
			I	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{obs.}}}$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{ber.}}}$	I	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{obs.}}}$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{ber.}}}$
1	β	1 1 0						
2	α	1 1 0	st.	0,0955	0,097	st.	0,096	0,0975
3	β	2 1 1	m.	148	149	m.	150	150
4	β	1 0 1	m.	170	172	s.	1715	173
5	α	2 1 1	st.	179	180	st.	182	1815
6	α	1 0 1	st.	206	207	st.	2075	208
7	β	2 1 0	s.	222	224	s.	226	2255
8	β	2 0 0	s. s.	250	2525			
9	α	2 1 0	st.	268	2695	st.	270	2715
10	α	2 0 0	s. s.	304	304	s. s.	306	3055
11	β	2 2 0	m.	3215	3215	s.	324	324
12	β	3 2 1	m.	3785	3795	m.	381	382
13	α	2 2 0	st.	386	387	st.	391	390
14	β	3 3 2	s.	4245	4265	s. s.	430	4305
15	α	3 2 1	s. st.	457	457	s. st.	4615	4605
16	β	3 1 0	s.	493	494	s. s.	4965	498
17	α	2 1 1				s.	5145	514
18	α	3 3 2	st.	514	5135	s.	518	518
19	β	1 1 2			5165	s.	5215	520
20	α_1	3 1 0	st.	594	5935	st.	598	597
21	α_2	3 1 0	m.	596	596	m.	601	5995
22	α_1	1 1 2	st.	620	6205	st.	624	624
23	α_2	1 1 2	st.	6235	623	m.	627	626
24	β	4 3 3	s. s.	632	6345	s. s.	643	641
25	β	2 0 2	s. s.	686	6885	s. s.	690	692
26	α_1	4 2 2	s.	720	7195	s. s.	726	726
27	α_2	4 2 2	s.	7225	722	s. s.	729	728
28	α_1	4 3 3	m.	7625	7625	st.	771	770
29	α_2	4 3 3	m.	765	765			
30	β	3 0 1			769	m.	774	7725
31	α_1	4 3 2	s.	768	7685	m.	7765	7735
32	α_2	4 3 2			771			
33	β	4 3 1	s.	771	771	s.	779	7775
34	β	4 4 2	s.	8035	807	s.	8105	8135
35	α_1	2 0 2	st.	8275	827	m.	831	8315
36	α_2	2 0 2	m.	830	8305	m.	8335	8345
37	β	4 4 4	s.	835	8315	s. s.	839	8395
38	β	3 2 1	s. s.	837	838	s. s.	8475	843
39	α_1	4 1 1	s.	870	870	s. s.	8755	876
40	α_2	4 1 1	s.	873	8735	s. s.	879	879
41	α_1	3 1 1	s.	8895	8895	m.	8935	895
42	α_2	3 1 1	s.	8925	8935	m.	8985	898
43	α_1	3 0 1	s.	9235	924	s.	931	929
44	α_2	3 0 1	s.	9265	928	s. s.	9335	9325
45	α_1	4 3 1	s.	924	9265	s.	934	934
46	α_2	4 3 1	s.	928	930			
47	α_1	4 4 2	st.	969	9695	s.	978	9775
48	α_2	4 4 2	m.	972	9725	s. s.	9805	981

¹⁾ In den Photogrammen von Fe₂O₃ erscheint immer eine sehr schwache,

Tabelle 1.

des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Linie Nr.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1$			$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 3$			Cr_2O_3		
	I	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{obs.}}}$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{ber.}}}$	I	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{obs.}}}$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{ber.}}}$	I	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{obs.}}}$	$\sin^2 \frac{\Theta}{2_{\text{ber.}}}$
1	m.	0,0805	0,0815	m.	0,082	0,082	s. s.	0,084	0,0825
2	st.	097	098	st.	0985	0985	st.	100	0995
3	s.	1505	1515	m.	1525	1525	s. s.	1505	1535
4				s.	1755	1755	s. s.	177	1775
5	st.	182	183	st.	1835	1835	st.	1845	185
6	st.	2085	209	st.	211	2115	st.	213	2135
7				s.	2275	2285			
8	s. s.	254	2555	s.	255	258	s. s.	2575	260
9	st.	272	273	st.	2755	275	st.	279	2775
10	s. s.	308	3075	s.	311	3105	s.	314	3135
11	s.	3245	3255	s.	328	328	s.	331	331
12	m.	3835	385	m.	3865	3885	m.	3895	390
13	st.	3915	392	st.	3945	3955	st.	399	3985
14	s. s.	433	434						
15	s. st.	4635	4635	s. st.	4675	4675	s. st.	4695	470
16	s.	499	500	s.	499	504	s. s.	509	509
17	s. s.	516	5165	s. s.	5225	522	}	s.	526 {
18	}	5215 {	522	s.	5245	5245			
19			522	m.	5265	527	s.	531	533
20	st.	601	6005	st.	606	6065	st.	612	6115
21	m.	6025	6025	m.	6085	608	m.	614	614
22	st.	627	627	st.	6335	634	st.	6405	6405
23	m.	629	6285	m.	636	6355	m.	643	6425
24	s. s.	644	6455	s.	645	647	s. s.	648	650
25	s. s.	696	6965	s. s.	701	7035			
26	s. s.	730	7305	s. s.	7355	735			
27									
28	st.	776	7755	st.	779	7785	m.	7805	782
29	}	779 {	7795	m.	781	7815	s.	784	784
30			7775	}	785 {	786			
31						785	s.	7885	7885
32				}	7875 {	7875	s. s.	7915	7915
33						7875			
34				s. s.	821	824			
35	m.	8365	8365	st.	844	845	m.	8535	854
36	s.	8385	8385	m.	847	8475	s.	8575	857
37	s. s.	8465	8455	s. s.	8525	849			
38	s. s.	856	8485	s. s.	8625	8565			
39	m.	881	881	m.	8875	8885	s.	896	896
40	s. s.	884	884	m.	891	8915	s. s.	899	899
41	s. s.	901	900	m.	9075	909	s. s.	917	917
42	s. s.	9045	902	m.	911	9115	s. s.	920	921
43	s. s.	934	934	m.	9425	944	s.	9525	9535
44				}	946 {	9465	}	955 {	957
45						946			
46									
47									
48									

ein wenig diffuse Extralinie $\sin^2 \frac{\Theta}{2} = 0,2945$.

bei 1000° im Sauerstoffstrom zu Oxyd geglüht. Das reine Chromoxyd wurde zum Vergleich sowohl in Wasserstoff als auch in Sauerstoff geglüht, da angegeben wird¹⁾, daß Cr_2O_3 , in Sauerstoff erhitzt, teilweise zu CrO_2 oxydiert werden kann. Die Röntgenogramme der beiden Präparate waren aber identisch, und daher kann angenommen werden, daß eine solche Oxydation, wenn sie bei dieser Temperatur überhaupt stattfindet, keinen merkbaren Einfluß auf die Kristallstruktur des Sesquioxides ausübt. — Die eisenhaltigen Präparate wurden in Sauerstoff geglüht, um sie sicher bis zur höchsten Oxydationsstufe zu oxydieren.

Zur Kontrolle, ob der Sauerstoffgehalt mit dem stöchiometrisch berechneten übereinstimmt, wurden zwei der Präparate mit KOH aufgeschlossen, und sowohl Eisen als auch Chrom bestimmt. Die Analyse ergab (Sauerstoff als Rest):

	Gew.-% Fe	Gew.-% Cr	Gew.-% O gef.	Gew.-% O ber.
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ 1:1	36,9	32,4	30,7	30,8
1:3	17,2	51,5	31,3	31,4

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$. Die Daten der Röntgenogramme, die mit Cr-K-Strahlung in Fokuskameras aufgenommen wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Intensität I der Interferenzlinien wurde geschätzt und folgendermaßen bezeichnet: s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark und s.st. = sehr stark. R bedeutet Strahlung und θ den Abbeugungswinkel.

Aus den Photogrammen geht hervor, daß zwischen Fe_2O_3 und Cr_2O_3 eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen vorhanden ist. Die Kantenlänge des Elementarrhomboeders ist eine beinahe lineare Funktion der Zusammensetzung, der Rhomboederwinkel dagegen weist ein Maximum bei etwa 50 Mol-% auf (Tabelle 2 und Fig. 1).

Tabelle 2.
Gitterdimensionen der Mischkristalle $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$.

	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ = 3 : 1	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ = 1 : 1	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ = 1 : 3	Cr_2O_3
r	5,419	5,395	5,376	5,362	5,348
α	55,28°	55,37°	55,44°	55,28°	55,11°

Die Aufmerksamkeit mag darauf gelenkt werden, daß, obgleich Cr sowohl als Element wie auch in den meisten untersuchten Legie-

¹⁾ Vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II (11. Aufl.), S. 88.

rungen und Verbindungen z. B. den Sulfiden, ein etwas größerer Atomradius als Fe zugeschrieben werden muß, das Verhältnis hier das umgekehrte ist. Auch im System $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Cr}_3\text{O}_4$ habe ich gefunden, daß der Atomradius von Fe größer als derjenige von Cr ist.

II. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$.

Mn_2O_3 kristallisiert körperzentriert kubisch¹⁾, Raumgruppe T^5 , mit 16 Molekülen in der Elementarzelle. Die Kantenlänge beträgt nach ZACHARIASEN²⁾:

$$a = 9,41 \text{ \AA}.$$

Herstellung und Analyse der $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ -Präparate. Nach einem von GROTH³⁾ angegebenen Verfahren wurden aus MnCl_2 und Elektrolyteisen Mischkristalle von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, die mit dem letzten isomorph waren. Die Chloride wurden durch vierstündiges Glühen bei 800° im Sauerstoffstrom im Oxyd übergeführt.

Da sich aber ergab, daß die Mischkristalle der Chloride sich nur bildeten, wenn MnCl_2 vorwiegend vorhanden war, wurden die manganärmeren Oxyde durch Glühen von reinen Eisen-Manganlegierungen hergestellt. Auch diese wurden in vier Stunden bei 800° im Sauerstoffstrom geglüht.

Zur Analyse wurden einige der Präparate in HCl gelöst, und Fe und Mn durch Titration mit Permanganat bzw. Arsenit bestimmt. Der Sauerstoff wurde als Rest ermittelt. Es wurde gefunden

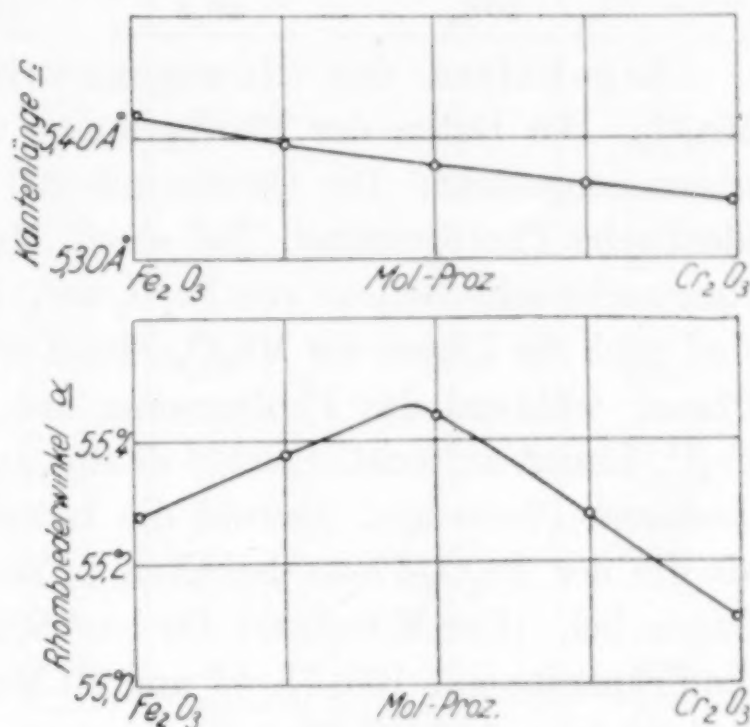


Fig. 1. Kantenlänge und Achsenwinkel des Elementarrhomboeders in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$.

¹⁾ Der natürlich vorkommende Braunit ist tetragonal mit einem Achsenverhältnis $c:a = 1:0,9924$ [G. FLINK, Bih. t. K. Svenska Vet. Akad. Handl. Stockholm 13, II (1888), Nr. 7, S. 37], besteht aber nicht aus reinem Mn_2O_3 , sondern enthält mehrere Prozente SiO_2 .

²⁾ W. H. ZACHARIASEN, Skr. Norske Vid. Akad. Oslo, Mat.-Naturvid. Kl. 1928, Nr. 4, S. 34.

³⁾ P. GROTH, Chemische Kristallographie I, Leipzig 1906, S. 237.

	Gew.-% Fe	Gew.-% Mn	Gew.-% O gef.	Gew.-% O ber.
Mn ₂ O ₃	—	69,5	30,5	30,4
Fe ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ , 75% Mn ₂ O ₃	17,6	52,3	30,1	30,3
45%	37,6	31,5	30,8	30,2
30%	49,4	19,7	31,0	30,1

Ergebnisse der Röntgenanalyse des Systems Fe₂O₃-Mn₂O₃. Die Daten der Photogramme von Mn₂O₃ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Oxyde mit 100 und 75 Mol-% Mn₂O₃ geben identische Photogramme. Bei einem Mn₂O₃-Gehalt von 45%, treten einige schwache Reflexe von Fe₂O₃ auf. In dem Oxyd mit 30% Mn₂O₃ sind noch die Linien der Mn₂O₃-Phase etwas stärker als die der Fe₂O₃-Phase, während das Photogramm des Oxydes mit 15% Mn₂O₃ nur Fe₂O₃-Linien aufweist. Nichts deutet auf die Entstehung einer intermediären Phase hin. Sowohl die Interferenzlinien der Mn₂O₃-Phase als die der Fe₂O₃-Phase behalten in sämtlichen Photogrammen ihre Lagen bei. (Der Mittelwert für $\sin^2 \Theta/2$ der Mn₂O₃-Phase beträgt für die Präparate mit 100, 75, 45 und 30 Mol-% Mn₂O₃: 0,01483, 0,01483, 0,01483 bzw. 0,01482 für α -Strahlung.) Diese Unveränderlichkeit der Gitterdimensionen ist aber nicht so zu deuten, daß die Oxyde keine festen Lösungen bilden, denn es ist nicht anzunehmen, daß in einer auf oben erwähnte Weise aus anderen Mischkristallen hergestellten mechanischen Mischung der Oxyde 25% Fe₂O₃ von Mn₂O₃, und auch kaum 15% Mn₂O₃ von Fe₂O₃ so überdeckt werden können, daß nicht einmal die stärkste Linie zur Erscheinung kommt. Es ergibt sich also, daß Fe₂O₃ in Mn₂O₃ nicht unbedeutend löslich ist, und auch daß sich Mn₂O₃ wahrscheinlich in Fe₂O₃ löst, aber daß die Gitterdimensionen dabei unverändert bleiben, weil die Fe- und Mn-Atome fast dieselbe Größe haben. Daß die Löslichkeit von Fe₂O₃ in Mn₂O₃ größer ist als umgekehrt, geht auch daraus hervor, daß die Interferenzlinien der Mn₂O₃-Phase in dem Oxyd mit 30% Mn₂O₃ noch ein wenig stärker als die der Fe₂O₃-Phase sind.

In scheinbarem Widerspruch mit diesen Ergebnissen stehen ZACHARIASEN's Beobachtungen an dem Mineral Bixbyit (Fe, Mn)₂O₃, mit gleichen Mengen Fe und Mn¹⁾. Er hat gefunden, daß die Struktur völlig isomorph mit derjenigen von Mn₂O₃ ist, nur ist die Kantenlänge etwas kürzer, nämlich 9,35 statt 9,41 Å. Es ist aber zu bemerken, daß das Mineral nicht weniger als 2,5 Gew.-% Al₂O₃, 1,7% TiO₂ und 1,2% SiO₂ enthält, was natürlich auf die Gitterdimensionen einwirken kann.

¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 67 (1928), 455.

Tabelle 3.
Cr-K-Strahlung. Pulverphotogramme von Mn_2O_3 .

<i>I</i>	<i>R</i>	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{\sin^2 \Theta/2}{\Theta/2_{\text{obs.}}}$	$\frac{\sin^2 \Theta/2}{h^2 + k^2 + l^2}$	<i>I</i>	<i>R</i>	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{\sin^2 \Theta/2}{\Theta/2_{\text{obs.}}}$	$\frac{\sin^2 \Theta/2}{h^2 + k^2 + l^2}$
st.	α	6	0,0890	0,01483	s. s.	β	50	0,6146	0,01229
s. —	α	8	1183	1479	st. —	α_1	42	6221	1481
s. s.	β	10	1231	1231	m.	α_2	42	6245	1487
st.	β	12	1476	1230	s. s.	β	52	6407	1231
st.	α	10		1476	st. +	α_1	44	6515	1481
s. —	β	14	1720	1229	st.	α_2	44	6544	1487
st. +	α	12	1777	1481	s.	β	54	6624	1227
m.	β	16	1966	1229	m. +	α_1	46	6810	1480
m.	α	14	2074	1481	m.	α_2	46	6843	1488
st.	α	16	2368	1480	m.	α_1	48	7103	1480
s. s.	β	20	2453	1227	m. —	α_2	48	7130	1486
s. s.	α	18	2672	1484	s.	α_1	50	7403	1481
s. +	β	22	2707	1230	s. —	α_2	50	7440	1488
s. +	α	20	2968	1484	s. s.	β	62	7621	1229
m.	β	26	3198	1230	m. —	α_1	52	7702	1481
st.	α	22	3264	1484	s.	α_2	52	7732	1487
m.	α	24	3562	1484	s.	β	64	7860	1228
s. s.	β	30	3696	1232	m. +	α_1	54	7996	1481
st.	α	26	3856	1483	m.	α_2	54	8024	1486
st.	β	32	3938	1231	s.	β	66	8109	1229
s. s.	β	34	4184	1231	s. +	α_1	56	8286	1480
m. +	α	30	4451	1484	s. s.	α_2	56	8318	1485
s. s.	β	38	4679	1231	s. s.	β	68	8349	1228
st. +	α	32	4744	1483	s.	β	70	8595	1228
m.	α	34	5039	1482	s.	α	58		1482
m. —	β	42	5158	1229	s.	β	72	8835	1227
s.	α_1	36	5336	1482	s.	β	74	9082	1227
s. s.	α_2	36	5354	1487	m. +	α_1	62	9177	1480
m. +	β	44	5401	1228	s. +	α_2	62	9213	1486
m.	α_1	38	5633	1482	m.	β	76	9325	1227
m.	α_2	38	5651	1487	st.	α_1	64	9468	1480
s.	β	46		1228	st. —	α_2	64	9506	1485
s. +	α_1	40	5894	1228	st.	α_1	66	9765	1480
s. +	α_2	40	5929	1482	m. +	α_2	66	9796	1484
			5947	1487					

$$a = 9,391$$

Zusammenfassung.

Eine röntgenkristallographische Untersuchung synthetisch dargestellter Mischkristalle $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Die rhomboedrischen Oxyde Fe_2O_3 und Cr_2O_3 bilden eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen. Die Kantenlänge ändert sich beinahe geradlinig mit der Zusammensetzung, der Rhomboederwinkel dagegen erreicht ein Maximum bei etwa 50 Mol-%.

2. Fe_2O_3 ist in gewissem Maße in dem kubischen Mn_2O_3 löslich, auch scheint es, als ob Mn_2O_3 ein wenig in Fe_2O_3 löslich wäre. Die

Gitterdimensionen erleiden dabei keine bemerkbaren Veränderungen. Keine intermediäre Phase ist beobachtet worden.

3. Für die Kristallstruktur der drei untersuchten reinen Oxyde ergaben sich folgende Werte:

	Rhomboedrische Achsen		Hexagonale Achsen		
	r	α	c/a	a	c
Fe_2O_3	5,419	$55,28^\circ$	2,7306	5,027	13,73
Cr_2O_3	5,348	$55,11^\circ$	2,7412	4,949	13,57
Mn_2O_3 (kubisch)	$a = 9,391 \text{ \AA}$				

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ARNE WESTGREN, der mir diese Arbeit vorgeschlagen hat, bin ich für das Interesse, mit welchem er sie unterstützt hat, großen Dank schuldig.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Metallographisches Institut, Februar 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1930.

Das Chlorieren von Oxyden und ihren Gemischen mit Kohlenstoff.

Von VICTOR SPITZIN¹⁾.

Mit einer Figur im Text.

Eines der verbreitetsten Verfahren zur Gewinnung flüchtiger wasserfreier Chloride von Metallen ist das Erhitzen eines Gemenges des betreffenden Metalloxydes mit Kohle in einem Strome elementaren Chlors oder eines anderen chlorierenden Gases.

In der vorliegenden Arbeit sind die Bedingungen für den Verlauf der angegebenen Reaktion in Bezug auf die Oxyde von Beryllium, Aluminium, Silicium und Eisen untersucht worden, wobei als chlorierende Gase Chlor und Chlorwasserstoff verwendet wurden. Fernerhin ist ein Versuch gemacht worden, auf diesem Wege zu einem allgemeinen Gesichtspunkte für die Gewinnung wasserfreier Chloride zu gelangen.

Die Einwirkung von Chlor auf Oxyde ist zuerst von H. DAVY²⁾ im Jahre 1811 studiert worden. Es ist die Beobachtung gemacht worden, daß die Oxydationsprodukte von Natrium und Kalium mit Chlor energisch reagieren, wobei sie sich in Chloride verwandeln und Sauerstoff freimachen. Die Oxyde CaO , SrO und BaO reagieren ebenso beim Erwärmen. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 reagierte nicht mit Chlor, auch nicht bei Rotglut, ebenso wie SiO_2 und Al_2O_3 . Demgegenüber reagierte Fe_3O_4 mit Chlor schon bei bedeutend niedrigeren Temperaturen.

Gleichzeitig stellten GAY-LUSSAC und THENARD³⁾ fest, daß ge- glühtes Magnesiumoxyd sich unter der Einwirkung von Chlor ebenfalls in das entsprechende Chlorid verwandelt. Sie haben die Annahme geäußert, daß die Reaktion zwischen Chlor und den Oxyden BeO , SiO_2 und Al_2O_3 leichter eintreten wird, wenn den letzteren ein wenig Kohlenstoff beigemischt wird.

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von E. KRONMANN.

²⁾ H. DAVY, Phil. trans. 101 (1811), 12; Ann. chim. phys. 79 (1811), 17.

³⁾ GAY-LUSSAC et THENARD, Rech. phys. chim. 2 (1811), 140.

Im Jahre 1825 hat OERSTEDT¹⁾ einen entsprechenden Versuch ausgeführt und als erster wasserfreies Aluminiumchlorid gewonnen. Seither wurde diese Reaktion für die Gewinnung vieler wasserfreier Chloride verwendet.

Im Jahre 1861 hat WEBER²⁾ wiederum die Einwirkung von Chlor auf verschiedene Oxyde untersucht und beobachtet, daß bei an Weißglut nahen Temperaturen Cl_2 auf SiO_2 einwirkt, und zwar schwächer als in Gegenwart von Kohlenstoff. Al_2O_3 reagiert unter denselben Bedingungen mit Chlor energischer als SiO_2 , wobei sich ein Sublimat von Aluminiumchlorid bildet. Die Reaktion hört aber gänzlich auf, wenn man die Temperatur bis zur Rotglut sinken läßt. Die Bildung von Aluminiumchlorid gelingt aber vorzüglich bei Rotglut, wenn dem Oxyd Kohle beigemischt wird.

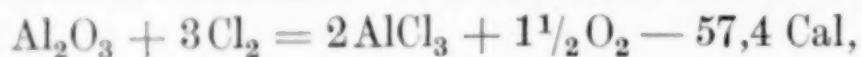
Nach WEBER reagiert Eisenoxyd mit Chlor bei Rotglut, doch nicht sehr rasch, wobei Sauerstoff und ein Sublimat von Eisenchlorid entstehen.

Die Arbeit von WEBER ist vergessen worden und seine Angaben gelangten nicht vollständig in chemische Nachschlagewerke.

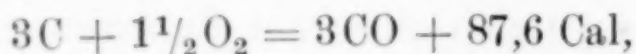
In neuerer Zeit ist auf die Reaktion zwischen Fe_2O_3 und Cl_2 von KANGRO und FLÜGGE³⁾ hingewiesen worden, wobei die Verfasser ihre technische Verwertung vorschlugen.

Der Mechanismus der Reaktion von OERSTEDT ist bis jetzt nicht klar. Die am stärksten verbreitete Meinung ist, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Chlor und Kohlenstoff auf ein Oxyd sich Stoffe bilden, die über einen bedeutend kleineren Energievorrat verfügen als diejenigen Körper, die sich bei getrennter Einwirkung der zuerst genannten Stoffe auf die Oxyde bilden.

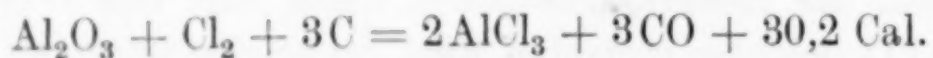
MELLOR⁴⁾ weist beispielsweise, indem er die Reaktionswärme berechnet, darauf hin, daß im Falle der Reaktion



der hinzugefügte Kohlenstoff sich mit Sauerstoff verbindet:



wobei die summarische Reaktion exothermisch wird:



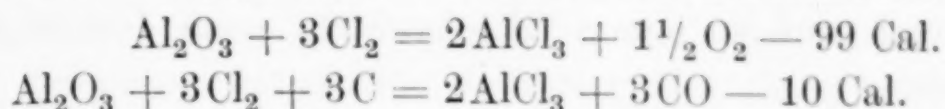
¹⁾ OERSTEDT, Pogg. Ann. 5 (1825), 132.

²⁾ R. WEBER, Pogg. Ann. 112 (1861), 621.

³⁾ KANGRO u. FLÜGGE, Z. Elektrochem. 35 (1929), 189.

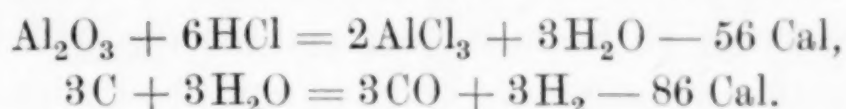
⁴⁾ J. MELLOR, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 5 (1924), 313.

Nach Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen für die Verdampfungs- und Dissoziationswärmen von Aluminiumchlorid (vgl. auch S. 360) und der Bildungswärmen, die den Tabellen von LANDOLT entnommen wurden, gelangen wir zu nachstehenden Gleichungen:

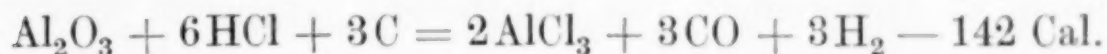


Dementsprechend scheint uns die Annahme, daß die Reaktion in Gegenwart von Kohlenstoff weniger endothermisch wird, richtiger.

Die angeführte Erklärung können wir nicht für ausreichend erachten, da ja ST.-CLAIRE-DEVILLE¹⁾ bereits nachgewiesen hat, daß wasserfreies Al_2Cl_6 mit Erfolg gewonnen werden kann, auch wenn in der Reaktion von OERSTEDT das Chlor durch Chlorwasserstoff ersetzt wird. Die Reaktion wird hierbei noch stärker endothermisch:



Die summarische Reaktion wird nachstehend ausgedrückt:



Es muß hieraus der Schluß gezogen werden, daß in den Reaktionen von OERSTEDT und ST.-CLAIRE-DEVILLE die Menge der sich entwickelnden oder verbrauchten Wärme auf den Verlauf der Reaktion nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Andererseits könnte man annehmen, daß der Kohlenstoff, bei seiner Einwirkung auf das betreffende Oxyd, dieses unter Bildung eines niederen Oxydes, des elementaren Metalles oder des entsprechenden Karbides reduziert. Diese Stoffe können dann mit Chlor selbständig reagieren.

Als allgemeiner Gesichtspunkt für den Mechanismus der Reaktion von OERSTEDT ist diese Annahme nicht brauchbar, da ja an dieser Reaktion bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Oxyde teilnehmen, die sonst mit Kohlenstoff nur bei bedeutend höheren Temperaturen reagieren.

Beispielsweise reagiert Al_2O_3 mit Kohlenstoff erst bei 1750° (unter Bildung von Aluminiumcarbid), BeO reagiert auch bei Schmelztemperatur (2190°) nicht²⁾. Auf die Gemische dieser Oxyde mit Kohle wirkt Chlor schon bei $700\text{--}800^\circ$ ein.

¹⁾ H. ST. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3), 43 (1855), 23.

²⁾ O. RUFF gemeinsam mit H. SEIFERHELD u. J. SUDA, Z. anorg. u. allg. Chem. 82 (1913), 373.

Verfasser war der Meinung, daß bei allen Temperaturen, bei denen die Reaktionen von OERSTEDT und ST.-CLAIRE-DEVILLE zu beobachten sind, auch eine direkte Gegenwirkung zwischen dem betreffenden Oxyd und Chlor oder Chlorwasserstoff zu beobachten sein muß. Diese Gegenwirkung muß zu einem Gleichgewicht nach dem angegebenen Schema führen:

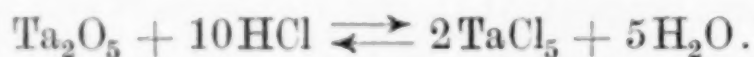


In den Fällen, wo Kohlenstoff hinzugefügt wird, verbindet sich letzterer mit dem Sauerstoff oder zersetzt den Wasserdampf, das Gleichgewicht verschiebt sich fortdauernd in der Richtung der Chloridbildung, wodurch die Verstärkung der Reaktion auch herbeigeführt wird.

Um diese Frage zu beantworten, mußten die tiefsten Temperaturen der Reaktion zwischen den Oxyden und Chlor oder Chlorwasserstoff festgestellt, diese mit den tiefsten Temperaturen derselben Reaktionen in Anwesenheit von Kohlenstoff verglichen werden, wonach zu beobachten war, ob bei den untersuchten Oxyden ein Gleichgewichtszustand mit den chlorierenden Gasen sich einstellt.

Von diesem letzten Standpunkte aus ist bisher nur die Einwirkung von Chlor auf Magnesiumoxyd¹⁾ untersucht worden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß der Gleichgewichtszustand bei entsprechender Temperatur tatsächlich eintritt, und zwar unabhängig davon, in welcher Richtung die Reaktion verläuft.

Die Möglichkeit der Erreichung eines beweglichen Gleichgewichtszustandes zwischen einem Oxyde und HCl ist zuerst vom Verfasser und L. KASCHTANOFF²⁾ für Ta₂O₅ festgestellt worden. Es ist beobachtet worden, daß HCl schon bei 500° auf Ta₂O₅ unter Bildung des sich verflüchtigen TaCl₅ einwirkt. Bei gleichbleibender Stärke des HCl-Stromes ist die Menge des sich bildenden Chlorides von der Größe der Einwage und der Oberfläche des Ta₂O₅ unabhängig; es tritt folglich ein Gleichgewicht nach folgendem Schema ein:



Bei niederen Temperaturen verläuft die Reaktion quantitativ in entgegengesetzter Richtung, und in den kälteren Apparateilen setzt sich Ta₂O₅ nieder.

¹⁾ MOLDENHAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 51 (1906), 372.

²⁾ V. SPITZIN u. L. KASCHTANOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 215.

Die Apparatur.

Die Apparatur für die Versuche mit HCl war im Vergleich mit unseren früheren Arbeiten¹⁾ etwas abgeändert, damit man bei Arbeiten mit diesem Gas auch ohne Abzugsschrank auskommen konnte (vgl. Fig. 1).

Eine besonders sorgfältige Reinigung des Gases von Sauerstoff war bei den folgenden Versuchen nicht erforderlich. Infolgedessen

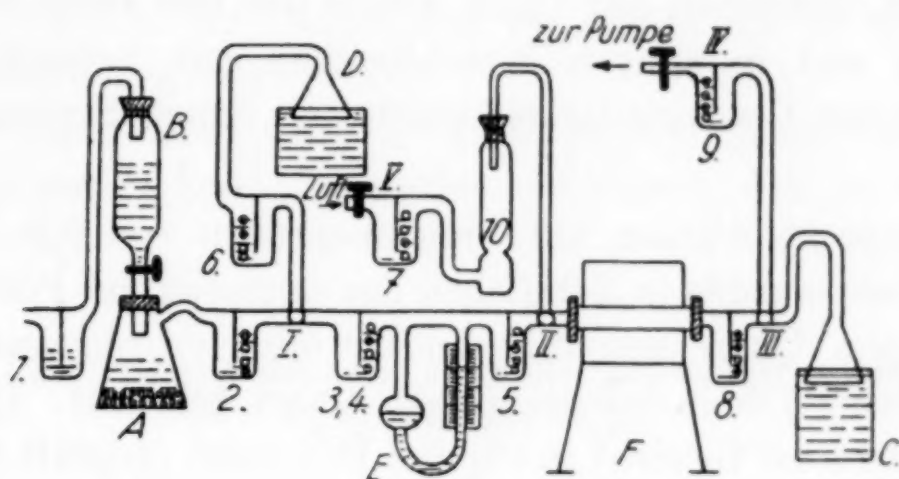


Fig. 1.

A = Saugflasche mit einem Gemisch $\text{NaCl} + \text{konz. HCl}_{\text{aq}}$.

B = Tropftrichter mit konzentrierter Schwefelsäure.

C = } Absorptionsgefäße für überschüssiges HCl .

D = }

E = Strömungsmesser für HCl .

F = Elektrischer Ofen mit Heizrohr.

Die Dreiweghähne I, II und III hatten den Zweck:

I = den Gasstrom entweder in das Heizrohr oder in das wassergefüllte Absorptionsgefäß C zu lenken,

II = die Spülung der Apparatur nach dem Versuch mit einem die Waschflasche 7 passierenden trockenen Luftstrom zu ermöglichen,

III = den HCl -Strom während der Arbeit in das wassergefüllte Absorptionsgefäß D zu richten und nach dem Versuch, die Apparatur mit der Saugpumpe zu verbinden, um einen Luftstrom durchziehen zu lassen,

IV u. V = sind einfache Hähne.

wurde das Rohr mit glühendem Wolfram auf dem Wege des HCl -Stromes weggelassen und die Apparatur nur durch halbstündiges Gasdurchleiten von Luft befreit. Das Gas wurde in Waschflaschen mit 10% Chlorsulfonsäure enthaltender Schwefelsäure getrocknet.

Als Waschflaschen wurden ausschließlich die nach TISCHTSCHENKO verwendet:

1, mit H_2O zur Absorption des Gases, das zuweilen durch den Tropftrichter B nach außen drang.

¹⁾ V. SPITZIN u. L. KASCHTANOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 141; 182 (1929), 214.

2, 3, 4, 5, mit einem Gemisch von H_2SO_4 und HSO_3Cl (10%).

6, 7, 8, 9, mit konzentrierter H_2SO_4 .

Der Trockenturm 10 war mit P_2O_5 gefüllt.

Die Stromgeschwindigkeit des Gases konnte von 5 Liter stündlich ab eingestellt werden. Gewöhnlich wurde mit der Geschwindigkeit 11—11½ Liter/Std. gearbeitet.

Bei den Versuchen mit Chlor wurde das Gas einer Stahlflasche entnommen und in einigen Waschflaschen mit Schwefelsäure getrocknet. Seine Geschwindigkeit wurde mit einem Strömungsmesser kontrolliert.

Die Versuche wurden mit Substanzproben von 0,5—2,0 g ausgeführt. Diese wurden in Schiffchen aus unglasiertem Porzellan oder durchsichtigem Quarz eingefüllt und in ein Heizrohr aus Porzellan (innen unglasiert) oder durchsichtigem Quarz gebracht. Quarzschiffchen verändern ihr Gewicht in Cl_2 und HCl nicht (geprüft für Temperaturen bis 1200°).

Dasselbe bezieht sich auch auf Quarzröhren. Im Laufe der Zeit werden aber die Quarzschiffchen matt und mechanisch zerstört.

An der Luft geglühte Porzellanschiffchen erleiden einen bestimmten Gewichtszuwachs nach einer Behandlung mit HCl bei 400—500° (etwa 0,02% des Eigengewichts)¹⁾.

Beim Glühen in HCl bei 800° beginnen sie an Gewicht zu verlieren. Bei Erhöhung der Temperatur wird der Gewichtsverlust bedeutender und bei 1000° beträgt er 4 mg pro Schiffchen (etwa 6—7 g) stündlich. Im Chlor wird ein Gewichtsverlust der Porzellanschiffchen von 1000° ab beobachtet, jedoch ist dieser kleiner als in HCl . Bei 1200° verliert ein Schiffchen etwa 2 mg stündlich. Dementsprechend wurden in den Ergebnissen der Versuche, die in Porzellanschiffchen ausgeführt wurden, entsprechende Korrekturen berücksichtigt.

Zweifellos wirkt Cl_2 und HCl auch auf Porzellanröhren ein.

Chlorierungsvergleichsversuche, die parallel in Porzellan und in Quarz ausgeführt wurden, ergaben einen Unterschied in den Ergebnissen nur bei Al_2O_3 .

Anscheinend reagiert gerade dieser Bestandteil des Porzellans mit dem chlorierenden Gase. Die Versuche mit Al_2O_3 wurden aus diesem Grunde in Quarzschiffchen und -röhren ausgeführt.

¹⁾ V. SPITZIN u. L. KASCHTANOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 142.

Auch die Arbeit mit anderen Oxyden in Quarzgeräten war einfacher, da nicht mit dem Gewichtsverlust der Schiffchen gerechnet werden mußte.

Das Arbeitsrohr wurde mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens mit Platinbandheizkörper erhitzt. Die Temperatur des Ofens erreichte 15 Minuten nach dem Einschalten 1000° , nach weiteren 5 Minuten 1200° . Für die Versuche mit drei Schiffchen wurde ein längerer Ofen verwendet, in dem die Temperatur von 1000° erst 25 Minuten nach dem Einschalten erreicht wurde.

Die Temperaturen wurden mit einem Pyrometer nach LE CHATELIER gemessen. Das Thermoelement befand sich im Ofen neben dem Heizrohre.

I. Die Wirkung von Chlor und Chlorwasserstoffgas auf BeO , Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 .

Versuche mit Berylliumoxyd.

Das Berylliumoxyd ist aus „chemisch reinem, wasserfreiem Berylliumchlorid“ von DE HAEN gewonnen worden. Dieses Präparat, das eigentlich ein Oxychlorid darstellt, wurde in Wasser mit einem HCl-Zusatz gelöst. Die Lösung wurde filtriert und hernach mit Ammoniak behandelt, wodurch das Berylliumhydroxyd ausgefällt wurde. Dieses wurde abfiltriert, mehrfach mit Wasser mit NH_4OH -Zusatz gewaschen (bis zum Verschwinden der Reaktion auf Cl'), getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz bei 1000° geglüht.

Das Berylliumoxyd reagiert bei 600° kaum merklich mit HCl, bedeutend rascher bei 800° . Das sich hierbei bildende BeCl_2 verflüchtigt sich nicht vollständig, und das Präparat erleidet einen Gewichtszuwachs. Nur ein 15 Minuten langes Glühen bei 1000° in einem Strome von mit P_2O_5 getrockneter Luft befreit das Berylliumoxyd vom Chlorid.

Reines Berylliumchlorid beginnt bei etwa 400° zu sublimieren und siedet bei 520° . Der Umstand, daß es bei 600 — 800° vom Oxyd zurückgehalten wird, ist wohl als Adsorptionserscheinung aufzufassen.

In der Tabelle 1 sind Gewichtsverluste, die das Berylliumoxyd im HCl-Strome bei verschiedenen Temperaturen erleidet, angeführt. Wie beim Ta_2O_5 werden hier die absoluten Gewichtsverluste nach einstündigem Durchleiten des Gases angegeben, da der Gewichtsverlust praktisch nicht von der Größe der Einwage abhängig ist.

Tabelle 1.

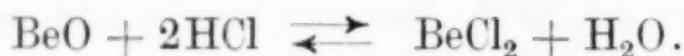
Erhitzen von BeO in HCl. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 11,5 Liter/Std.

Versuchs- Nummer	Temperatur	Einwage	Gewichts- verlust	Anmerkungen
1	600	0,7959	0,0001	
2	800	0,4679	0,0043	
3	800	0,4622	0,0059	
4	900	0,7958	0,0096	
5	1000	0,5371	0,0314	
6	1000	0,5007	0,0266	BeO zuvor an Luft geglüht bei 1200°
7	1200	1,2154	0,0659	Mittelwert für 2 Stunden
8	1200	1,0316	0,0640	„ „ 3 „

Das Erhitzen von BeO an der Luft oder in HCl bis 1200° vermindert nicht seine Aktivität in bezug auf HCl.

Während das BeO an Gewicht verliert, bildet sich an den kälteren Teilen des Rohres, deren Temperatur 700—800° beträgt, ein weißer Anflug. Ein Teil dieses Sublimats wurde gesammelt. Um seine eventuelle Zersetzung zu verhindern, wurde in diesen Fällen auf das sonst übliche Erhitzen im Luftstrome am Ende des Versuchs verzichtet. Das Sublimat löst sich nicht in Wasser.

Eine analysierte Probe des Sublimats enthielt 29,58% Be und 9,20% Cl. Dem BeCl₂ entspricht 11,27% Be und 88,73% Cl. Berylliumoxychlorid Be₂OCl₂ würde 15,82% Be und 70,14% Cl enthalten. Es ist zweifellos, daß dieses Produkt Berylliumoxyd darstellt (theoretisch 36,02% Be), das durch geringe Mengen BeCl₂ oder adsorbierten HCl verunreinigt ist. Die Reaktion verläuft also in diesem Falle wie beim Ta₂O₅:

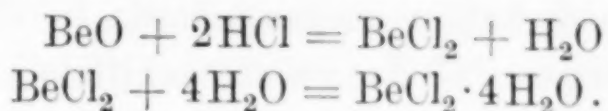


Das bei hohen Temperaturen erreichte Gleichgewicht verschiebt sich bei niedrigeren Temperaturen in entgegengesetzter Richtung und das gebildete BeCl₂ verwandelt sich zurück in BeO.

Der Chlorgehalt des untersuchten Sublimats ist nicht nur durch Adsorption von Chlorid durch das Oxyd bei 600—800°, sondern auch durch nachstehenden Umstand zu erklären.

Beim Durchleiten von HCl über BeO bei Zimmertemperatur wird eine bestimmte Gewichtszunahme der Einwage beobachtet (vgl. Tabelle 2). Das gewonnene Produkt wird beim Stehen an der Luft und in der Wage schwerer, was auf die Anwesenheit des äußerst hygroskopischen Berylliumchlorides hinweist. Die Reaktion unterscheidet sich von derjenigen, die bei hohen Temperaturen, verläuft dadurch,

daß das sich bildende Wasser durch das Chlorid unter Bildung eines Hydrates gebunden wird:



Da die Menge des gebildeten Wassers nicht ausreichend ist; bleibt ein Teil des Chlorids in wasserfreiem Zustande.

Tabelle 2.

Einwirkung von HCl auf BeO bei Zimmertemperatur. Dauer 1 Stunde.
Gasgeschwindigkeit 11,5 Liter/Std.

Einwage	Gewichtszunahme
0,4265	0,0070
0,4313	0,0064

Wie es MIELEITNER und STEINMETZ¹⁾ gezeigt haben, wird $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen sogar in einer HCl-Atmosphäre unter Bildung von BeO vollständig zersetzt.

Das Eindampfen der BeCl_2 -Lösung hat auch Hydrolyse zur Folge. Bei 130—135° bildet sich eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten hart wird und die wahrscheinlich aus basischem Berylliumchlorid besteht²⁾.

Nach Beobachtungen des Verfassers beginnt bei 140° in der ganzen Masse des flüssigen Oxychlorids die Bildung von HCl-Bläschen, und die Substanz verwandelt sich in ein Gemenge von BeO und $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Deshalb muß die Einwirkung von HCl auf BeO bei 140° aufhören, um danach bei 600° auf neue Art sich einzustellen.

Um die Möglichkeit der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes in der Reaktion bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurde HCl bei 1000° über drei längs des Erhitzungsrohres aufgestellte Quarzschiffchen mit BeO geleitet. Die Temperatur wurde außerhalb des Arbeitsrohres über allen drei Schiffchen gemessen. Die Temperaturschwankungen betrugen nicht mehr als 10°.

Da ja BeO mit HCl schon unterhalb 1000° reagiert, so wurde, um falsche Versuchsergebnisse auszuschalten, der Apparat bei Zimmertemperatur mit HCl durchgespült und dann bei minimaler Strömungsgeschwindigkeit von HCl möglichst rasch auf die Temperatur von 1000° gebracht. Erst nachdem diese Temperatur erreicht war, wurde die normale Gasgeschwindigkeit eingestellt und der Versuch eine

¹⁾ MIELEITNER u. STEINMETZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 80 (1913), 71.

²⁾ A. STOCK, P. PRAETORIUS u. O. PRIESS, Ber. 58 (1925), 1571.

Stunde lang fortgesetzt. Danach wurde in den Apparat trockene Luft eingeleitet, die Temperatur von 1000° noch 15 Minuten aufrechterhalten und dann der Ofen ausgeschaltet.

Der Versuch zeigte, daß das zweite Schiffchen bedeutend weniger an Gewicht verliert als das erste. Das dritte Schiffchen verliert noch weniger als das zweite, jedoch ist der absolute Unterschied der Gewichtsverluste verhältnismäßig klein (vgl. Tabelle 3).

Verlangsamung des Gasstromes verursacht eine proportionelle Verkleinerung der Gewichtsverluste aller drei Schiffchen. Hierbei wird der Unterschied zwischen Schiffchen 1 und 2 noch größer, indem aber der Gewichtsverlust von Schiffchen 3 ganz unbedeutend wird.

Folglich tritt tatsächlich bei dieser Reaktion ein Gleichgewichtszustand ein, was auch durch die Proportionalität der Gewichtsverluste und der Gasgeschwindigkeit bestätigt wird. Der Gleichgewichtszustand stellt sich sehr rasch ein, auch bei so bedeutender Gasgeschwindigkeit wie 11,5 Liter/Std.

Wenn das Gas infolge Durchleitens durch eine Waschflasche mit Salzsäure feucht gemacht wird, so wird der Gewichtsverlust von BeO kleiner. Sogar die Feuchtigkeit, die in käuflicher konz. H_2SO_4 enthalten ist, beeinflußt die Reaktion.

Tabelle 3.

Erhitzen von drei Schiffchen mit BeO in HCl bei 1000° .

Vers.- Nr.	Gas- geschwin- digkeit in Ltr./Std.	Gewichtsverlust			Gesamt- verlust	Anmerkungen
		1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	6,6	0,0182	0,0024	0,0008	0,0214	{ Gas getrocknet mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$
2	11,5	0,0231	0,0073	0,0072	0,0376	
3	11,5	0,0314	0,0022	—	0,0336	{ Gas getrocknet mit H_2SO_4
4	11,5	0,0226	0,0031	—	0,0257	
						Feuchtes HCl

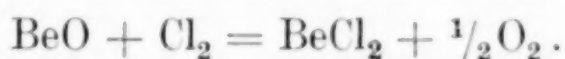
Während der Versuche Nr. 1 und 2 (Tabelle 3) wurde zwischen Schiffchen 2 und 3 ein Einsatz aus Quarz von passender Form eingesetzt. Sein Zweck war, das Gas im Rohre durchzumischen um festzustellen, ob nicht etwa nur die dünne Gasschicht, die die Schiffchen umströmt, durch die Reaktionsprodukte gesättigt ist.

Da ein Einfluß des Einsatzes nicht zu beobachten war, ist die Annahme hinfällig geworden. Wenn man die Temperatur sinken läßt, so verschiebt sich das Gleichgewicht rasch in entgegengesetzter Richtung, und die durch den Gasstrom in die bis $700\text{--}800^{\circ}$ erhitzten

Rohrteile fortgeleiteten Reaktionsprodukte verwandeln sich dort vollständig in die ursprünglichen Stoffe zurück unter Bildung eines BeO-Niederschlages. Es ist also festzustellen, daß die Anfangs- und Endtemperaturen der Reaktion zwischen BeO und HCl vollständig übereinstimmen.

Die Anfangstemperatur der Reaktion zwischen BeO und Chlor beträgt nach unseren Beobachtungen etwa 600°. Das sich bildende Sublimat schlägt sich in der Zone, die Zimmertemperatur besitzt, nieder. Bei 1200° wird die Reaktion ziemlich heftig, und das Sublimat konnte untersucht werden. Es bestand aus nadelförmigen Kristallen von BeCl₂, die sich in Wasser mit Zischen lösen.

Anscheinend findet die nachstehende Reaktion statt:



Der während der Reaktion entstehende Sauerstoff reagiert folglich nicht mit BeCl₂ bei Erniedrigung der Temperatur, d. h. die Reaktion ist in diesem Falle nicht umkehrbar und unterscheidet sich eben dadurch von der Reaktion mit HCl.

Die in der Tabelle 4 enthaltenen Zahlen sind das Ergebnis ähnlicher Versuche wie mit HCl. Nach dem eigentlichen Versuch wurden die Substanzproben 15 Minuten lang bei 1000° in einem trockenen Luftstrome erhitzt.

Tabelle 4.

Erhitzen von BeO in Cl₂. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Std.

Temperatur	Einwage	Gewichtsverlust
400	0,7960	0,0000
600	0,7960	0,0001
900	0,7862	0,0019
1000	0,6505	0,0075
1200	0,5414	0,1496
1200	0,3918	0,1409

Nichtsdestoweniger zeigen die Versuche mit drei Schiffchen, daß die Anwesenheit von Reaktionsprodukten die Einwirkung von Cl₂ auf den Inhalt des zweiten und dritten Schiffchens verlangsamt (vgl. Tabelle 5).

In den Versuchen Nr. 4 und 5 (Tabelle 5) wurde dem Chlor dauernd mit Hilfe des Dreiweghahnes Sauerstoff aus einer Gasbürette beigemischt. Ein verzögernder Einfluß wurde nicht beobachtet, sogar nicht in dem Falle, wo die Sauerstoffmenge zweimal größer war als

Tabelle 5.

Erhitzen von 3 Schiffchen mit BeO in Chlor. Dauer 1 Stunde, bei 1000°. ¹¹⁰

Vers.- Nr.	Gas- geschwin- digkeit in Ltr./Std.	Gewichtsverlust			Gesamt- verlust	Anmerkungen
		1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	3	0,0040	0,0027	0,0007	0,0074	
2	5	0,0054	0,0056	0,0014	0,0124	
3	10	0,0053	0,0072	0,0035	0,0160	
4	5	0,0124	0,0030	—	0,0156	Zusatz: 12 cm ³ O ₂
5	5	0,0034	0,0025	0,0000	0,0059	Zusatz: 100 cm ³ O ₂

diejenige, die sich während der Reaktion zu bilden hatte (ungefähr 5 cm³).

Erst wenn die Sauerstoffmenge bedeutend größer wird (100 cm³), wird der stündliche Gewichtsverlust von BeO um die Hälfte kleiner.

Die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit des Gasstromes und dem stündlichen Gewichtsverlust ist nur bei den Gasgeschwindigkeiten 3 und 5 Liter/Std. beobachtet worden. Verstärkung des Gasstromes bis auf 10 Liter/Std. ruft nur eine unbedeutende Vergrößerung der Gewichtsverluste herbei. Es ist möglich, daß das sich nur langsam einstellende Gleichgewicht und der verhältnismäßig rasche Gasstrom dies verursachen.

Beim Vergleich der Einwirkung von Cl₂ und HCl auf BeO kann die Beobachtung gemacht werden, daß Chlorwasserstoff energischer mit dem Oxyd reagiert, und daß die Gewichtsverluste in diesem Falle größer sind. Es ist ferner charakteristisch, daß die Reaktion zwischen dem Oxyd und HCl bei erniedrigten Temperaturen umkehrbar ist, die Reaktion mit Chlor besitzt diese Eigenschaft nicht.

Versuche mit Aluminiumoxyd.

Chemisch reines, aus feinen Kriställchen bestehendes Aluminiumoxyd von KAHLBAUM wurde zur Entwässerung bis zur Gewichtskonstanz bei 1000° geglüht.

Die Reaktion mit HCl beginnt bei 800° und wird bei höheren Temperaturen energischer (vgl. Tabelle 6). Ein Gewichtszuwachs nach dem Glühen oder auch an der Luft wurde nicht beobachtet. Folglich hält Aluminiumoxyd kein Chlorid zurück, wie es BeO tut.

In den noch glühenden Teilen des Erhitzungsrohres setzt sich ein weißer amorpher Anflug nieder. Beim Übergießen mit Wasser

Tabelle 6.

Erhitzen von Al_2O_3 in HCl . Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 11,5 Ltr./Std.

t°	Einwage	Gewichtsverlust	Anmerkungen
600	0,7860	0,0000	
800	0,7860	0,0065	
1000	0,9256	0,0271	
1200	0,9900	0,0548	
1200	0,9352	0,0532	Mittel für 2 Stunden

ist kein Zischen zu beobachten, es bildet sich aber ein bedeutender unlöslicher Niederschlag. Eine Analyse dieses Niederschlages zeigte 32,97% Cl (theoretisch für AlCl_3 79,69%).

Anscheinend findet hier eine weniger vollständige Hydrolyse des sich beim Glühen in HCl bildenden AlCl_3 als im Falle von BeO statt:



Das Sublimat stellt wahrscheinlich ein Gemisch von Al_2O_3 mit AlCl_3 oder einem entsprechenden Oxychlorid dar.

Ein Durchleiten von HCl über Al_2O_3 bei Zimmertemperatur ruft einen unbedeutenden Gewichtszuwachs hervor, der beim Stehen im Exsikkator verschwindet (vgl. Tabelle 9). Anscheinend wird das HCl durch das Oxyd mechanisch zurückgehalten.

Tabelle 7.

Durchleiten von HCl über Al_2O_3 bei Zimmertemperatur.
Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 11,5 Ltr./Std.

Einwage	Gewichtszuwachs	Gewichtsverlust im Exsikkator
0,6196	0,0012	0,0012
0,6196	0,0021	—

Wenn die Versuche in drei reihenweise angeordneten Schiffchen ausgeführt werden, so reagiert, insbesondere bei kleineren Gasgeschwindigkeiten, das letzte Schiffchen mit HCl praktisch fast nicht. Eine Verstärkung des Gasstromes führt eine proportionale Vergrößerung des stündlichen summarischen Gewichtsverlustes von Al_2O_3 herbei.

Alle in der Tabelle 8 angeführten Versuche wurden in Quarzschiffchen und Röhren ausgeführt mit Ausnahme von Versuch Nr. 1, für den ein Porzellanrohr verwendet wurde. Der bedeutend kleinere Gewichtsverlust als in den Versuchen Nr. 2 und 3 zeigt, daß das im Porzellanrohr enthaltene Aluminiumoxyd an der Reaktion mit HCl

teilnimmt, wobei es den Gewichtsverlust des in dem Schiffchen befindlichen Al_2O_3 verkleinert.

Der Gleichgewichtszustand zwischen Al_2O_3 und HCl stellt sich ebenso rasch ein, wie im Falle von BeO .

Tabelle 8.

Erhitzen von 3 Schiffchen mit Al_2O_3 im HCl -Strome 1 Stunde lang bei 1000° .

Versuchs- Nummer	Gasgeschwin- digkeit in Ltr./Stdn.	Gewichtsverlust			Insgesamt	Anmerkungen
		1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	6,6	0,0121	0,0018	0,0007	0,0146	Porzellanrohr
2	6,6	0,0207	0,0033	0,0010	0,0250	Gas getrocknet mit H_2SO_4
3	11,5	0,0266	0,0060	0,0041	0,0367	
4	11,5	0,0229	0,0069	0,0044	0,0342	
5	6,6	0,0180	0,0028	0,0007	0,0215	Gas getrocknet mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$
6	11,5	0,0273	0,0053	0,0021	0,0347	
7	11,5	0,0341	0,0051	0,0007	0,0399	Al_2O_3 zuvor an der Luft ge- glüht bei 1200°
8	11,5	0,0125	0,0126	0,0004	0,0255	Feuchtes HCl

Das Feuchtmachen von HCl (vgl. Versuch Nr. 8, Tabelle 8) beeinflusst hier die Reaktion nicht so stark, wie es bei BeO der Fall ist. Aus diesem Grunde kann das verwendete Gas auch mit reiner H_2SO_4 getrocknet werden (vgl. Versuche Nr. 2, 3, 4, Tabelle 8).

Das an der Luft bei 1200° geglühte Aluminiumoxyd weist nach der Behandlung mit HCl bei 1000° keine Schwächung der Aktivität in bezug auf HCl auf (Versuch Nr. 7, Tab. 8). Ebenso verändert sich die Aktivität von Al_2O_3 beim Glühen in HCl bei 1000° und 1200° nur wenig (vgl. die Versuche bei 1200° , Tabelle 6).

Mit Chlor reagiert Al_2O_3 erst bei 800° . Die Abhängigkeit von der Temperatur stellt Tabelle 9 dar.

Tabelle 9.

Erhitzen von Al_2O_3 in Cl_2 . Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Stdn.

Vers.-Nr.	t°	Einwage	Gewichtsverlust
1	600	0,7855	0,0000
2	800	0,7871	0,0016
3	1000	0,7390	0,0083
4	1200	0,7307	0,0642

Das sich bildende Sublimat sammelt sich (nicht wie bei den Versuchen mit HCl) in den Rohrteilen, die ungefähr Zimmertemperatur

besitzen. Das Sublimat löst sich unter Zischen in Wasser auf und stellt zweifellos Aluminiumchlorid dar.

Die Reaktion $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$ ist unter den Versuchsbedingungen, ebenso wie bei BeO , nicht umkehrbar. Nichtsdestoweniger zeigen die Versuche mit drei Schiffchen (Tabelle 10), daß die Anwesenheit von Reaktionsprodukten im Chlor den Reaktionsverlauf verlangsamt, wenn auch nicht so stark wie bei HCl .

Die Reaktion zwischen dem Oxyd und Chlor verläuft langsamer als mit HCl , weswegen auch der Gewichtsverlust des letzten Schiffchens sich nur wenig von demjenigen des ersten unterscheidet. Wahrscheinlich wird deshalb auch keine direkte Proportionalität zwischen dem stündlichen Gewichtsverlust des Oxyds und der Gasgeschwindigkeit beobachtet.

Tabelle 10.

Erhitzen von Al_2O_3 in 3 Schiffchen in Chlor bei 1000° , Dauer 1 Stunde.

Versuchs- Nummer	Gasgeschwin- digkeit in Ltr./Std.	Gewichtsverlust			Insgesamt	Anmerkungen
		1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	5	0,0051	0,0032	0,0020	0,0103	Porzellanrohr
2	5	0,0041	0,0041	0,0039	0,0121	} Al_2O_3 zuvor an der Luft geglüht bei 1000°
3	5	0,0060	0,0036	0,0028	0,0124	
4	10	0,0066	0,0043	0,0028	0,0137	
5	10	0,0064	0,0040	0,0042	0,0146	Al_2O_3 geglüht bei 1200°
6	5	0,0011	0,0006	0,0002	0,0019	Zusatz: $100\text{ cm}^3\text{ O}_2$
7	5	0,0031	0,0012	0,0006	0,0049	} Zuvor in HCl geglüht
8	5	0,0031	0,0013	0,0015	0,0059	

Die in Tabelle 10 zusammengestellten Versuche wurden in Quarzapparatur ausgeführt mit Ausnahme von Versuch Nr. 1. In diesem Falle, in dem das Porzellanrohr mit Chlor reagierte, wurde ein etwas geringerer Gewichtsverlust von Al_2O_3 beobachtet als in den Versuchen Nr. 2 und 3. Der Einfluß von Porzellan ist hier geringer als bei HCl . Das Beimischen größerer Mengen Sauerstoff (100 cm^3) verschlechtert den Gang der Reaktion (Versuch Nr. 6). Bei 1200° an der Luft geglühtes Al_2O_3 ist nicht weniger aktiv als das bei 1000° geglühte (Versuch Nr. 5). Bei 1200° in Cl_2 geglühtes Aluminiumoxyd weist eine eigenartige Passivität auf — der Gewichtsverlust wird im Laufe der Zeit bedeutend kleiner (Tabelle 11).

Ein derartiger Effekt kann auch nach mehrstündigem Glühen von Al_2O_3 in Chlor bei 1000° nicht beobachtet werden. Glühen von Aluminiumoxyd an der Luft bei 1200° ruft auch keine Passivität

Tabelle 11.

Erhitzen von Al_2O_3 in Chlor bei 1200° . Einwage 1,2465 g. Gasgeschwindigkeit 5 Ltr./Stdn.

Versuchs- Nummer	Erhitzungsdauer in Stdn.	Gewichtsverlust	Mittlerer stündlicher Gewichtsverlust
1	2	0,1466	0,0733
2	$3\frac{1}{2}$	0,0646	0,0184
3	2	0,0172	0,0086

gegenüber chlorierenden Gasen hervor (vgl. oben). Der passive Zustand von Al_2O_3 kann auch durch Behandlung mit HCl bei 1000° erreicht werden. Nach einer derartigen Behandlung wird eine bedeutende Verkleinerung des stündlichen Gewichtsverlustes im Chlorstrom beobachtet (Versuche 7 und 8, Tabelle 10).

Im allgemeinen wirkt Chlorwasserstoff viel energischer auf Aluminiumoxyd ein als elementares Chlor.

Anscheinlich sind im Aluminiumoxyd Teilchen von verschieden großer chemischer Aktivität vorhanden. Die aktivsten Teilchen reagieren rasch mit HCl bei 1000° oder mit Chlor bei 1200° . Der weniger aktive Rest reagiert offensichtlich schlecht mit Chlor. Wie erwähnt, führt mehrstündiges Glühen von Al_2O_3 in HCl keine Passivität dem letzteren gegenüber herbei. Sorgfältiges Zermahlen des Präparates in einer Achatreibschale hat auf die Passivität gegenüber Chlor keinen Einfluß.

Die Ursachen dieses Passivitätszustandes werden von uns noch untersucht.

Versuche mit Siliciumoxyd.

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen SiO_2 -Präparaten ausgeführt: das erste wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf chemisch reine Kieselfluorwasserstoffsäure gewonnen. Der $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz bei 1000° geglüht.

Als zweites Präparat diente pulverisierter wasserklarer Bergkristall. Für sämtliche Versuche wurden Schiffchen und Röhren aus Quarz verwendet.

Die Reaktion zwischen SiO_2 und HCl beginnt bei 1000° (vgl. Tabelle 12). In den kälteren Teilen der Apparatur bildet sich ein feiner weißer Anflug von SiO_2 . Anscheinlich findet ähnlich den früher beschriebenen Fällen eine umkehrbare Reaktion statt:

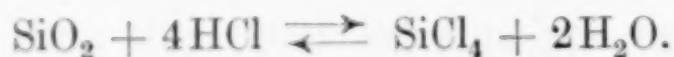


Tabelle 12.

Erhitzen von SiO_2 in Chlorwasserstoff. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 11,5 Ltr./Stdn.

Vers.-Nr.	Herkunft des SiO_2	t°	Ursprüngliche Einwage	Gewichtsverlust	Anmerkungen
1	Aus H_2SiF_6	1000	0,8709	0,0006	
2	„ „	1000	0,8709	0,0008	
1	„ „	1200	0,7476	0,0065	
2	„ „	1200	0,7476	0,0047	
3	„ „	1200	0,7476	0,0084	{ Präparat vor dem Versuch im Achatmörser zerrieben
4	„ „	1200	0,7476	0,0058	
1	{ Aus Berg- kristall }	1200	3,9519	0,0041	
1	Aus H_2SiF_6	1200	1,6599	0,0018	Feuchter HCl

Der fein pulverisierte Bergkristall und das aus H_2SiF_6 gewonnene SiO_2 reagieren mit HCl beinahe gleich. Pulverisierung des Oxyds führt eine vorübergehende Verstärkung seiner Aktivität dem HCl gegenüber herbei, die aber allmählich verschwindet. Bei BeO und Al_2O_3 ist dies nicht zu beobachten. Nachträgliches wiederholtes Mahlen in einer Achatreibschale kann zum Schluß nicht mehr die Reaktionsfähigkeit von SiO_2 und HCl verstärken.

Feuchtigkeit verschlechtert den Verlauf der Reaktion bedeutend.

Die Versuche mit drei Schiffchen mußten bei 1200° ausgeführt werden, damit die Gewichtsverluste merklich wurden. Der uns zur Verfügung stehende elektrische Ofen, der dank seiner Länge sich für Versuche mit drei Schiffchen eignete, ergab 20—25 Minuten nach Inbetriebnahme 1000° , und 1200° erst nach 45—60 Minuten. Aus diesen Gründen können die Versuche mit drei Schiffchen nicht als Versuche bei konstanter Temperatur betrachtet werden. Sie waren mehr qualitativ und sollten die Möglichkeit der Einstellung des Gleichgewichtszustandes aufklären. Die Substanzproben wogen 0,5 bis 1,0 g.

Der Versuch Nr. 1 in Tabelle 13 zeigt das Ergebnis, wobei der Inhalt der Schiffchen 1 und 2 an SiO_2 in einer Achatreibschale sorgfältig zerrieben war. Gleichzeitig mit der bedeutenden Vergrößerung des Gewichtsverlustes wird dessen Einfluß auf den Gewichtsverlust des dritten Schiffchens beobachtet, das statt der normalen 5—6 mg im Laufe einer Stunde bei 1200° nur 2,2 mg verlor. Anscheinend kann auch in der Reaktion zwischen SiO_2 und HCl ein Gleichgewichtszustand erreicht werden, der sich aber sehr langsam einstellt. Zerreiben des SiO_2 beschleunigt diesen Vorgang.

Tabelle 13.

Erhitzen von SiO_2 in HCl bei $1000\text{--}1200^\circ$. Gasgeschwindigkeit 11,5 Ltr./Stdn.

Versuchs- Nummer	Erhitzungs- dauer in Stdn.	Gewichtsverlust			Insgesamt	Anmerkungen
		1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	1	0,0012	0,0022	0,0018	0,0052	Erhitzt bis 1200°
2	2	0,0204	0,0205	0,0021	0,0430	Bei 1200° $1\frac{3}{4}$ Stdn. SiO_2 des 1. u. 2. Schiffchen im Achat- mörser zerrieben

Die Versuche mit Chlor zeigten, daß die Reaktion bei 1000° kaum merklich ist und daß bei 1200° die Gewichtsverluste bedeutend kleiner sind als bei der Einwirkung von HCl (vgl. Tabelle 14). In den kälteren Rohrteilen schlägt sich ein geringfügiger weißer Anflug von SiO_2 nieder, was anscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Reaktion $\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SiCl}_4 + \text{O}_2$ bei Erniedrigung der Temperatur von rechts nach links verläuft.

Feines Zermahlen von SiO_2 vergrößert den stündlichen Gewichtsverlust, wobei die Vergrößerung einen mehr langwierigen Charakter hat, als bei HCl .

Tabelle 14.

Erhitzen von SiO_2 in Chlor bei 1200° . Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Stdn.

Vers.- Nr.	Ursprüngliche Einwage	Gewichtsverlust	Anmerkungen
1	0,4862	0,0022	
2	0,4862	0,0021	
3	0,4862	0,0043	SiO_2 zuvor i. Achatmörser zerrieben
4	0,4862	0,0037	
1	1,0237	0,0038	
2	1,0237	0,0202	SiO_2 zuvor i. Achatmörser zerrieben
3	1,0237	0,0023	{ Zwischen den Erhitzungen Nr. 2 u. Nr. 3 in HCl geglüht

Erhitzen im HCl -Strome hat das Verschwinden der durch feines Zermahlen erreichten Aktivität zur Folge. Es ist zu bemerken, daß Glühen von SiO_2 in Chlor keinen Einfluß auf die Aktivität gegenüber HCl hat.

Die Versuche mit drei Schiffchen (Tabelle 15) zeigen, daß der Gewichtsverlust des dritten Schiffchens nicht niedriger, sondern sogar noch etwas höher als der der ersten beiden ist. Dieser Umstand hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das dritte Schiffchen zweimal länger als die ersten beiden war. Zermahlen des Inhaltes des zweiten Schiffchens (Versuch Nr. 2), welches einen Zuwachs des stündlichen

Gewichtsverlustes hervorrief, hatte ein merkliches Sinken des Gewichtsverlustes des dritten Schiffchens zur Folge. Offensichtlich kann auch hier ein Gleichgewichtszustand zwischen SiO_2 und Chlor erreicht werden, wenn für die Versuche eine ausreichende Zahl von Schiffchen und fein zermahlenes SiO_2 verwendet werden.

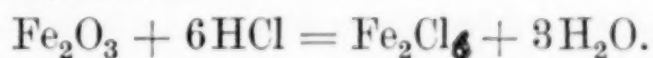
Tabelle 15.

Erhitzen von 3 Schiffchen mit SiO_2 im Chlorstrom bei 1000–1200°. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Stdn.

Versuchs- Nummer	Gewichtsverlust			Insgesamt	Anmerkungen
	1. Schiff- chen	2. Schiff- chen	3. Schiff- chen		
1	0,0019	0,0030	0,0070	0,0119	
2	0,0011	0,0079	0,0040	0,0130	{ SiO_2 des 2. Schiffchens zuvor im Achatmörser zerrieben

Versuche mit Ferrioxyd.

Den Literaturangaben gemäß¹⁾ reagiert Ferrioxyd mit HCl bei 300° unter Bildung von flüchtigem Ferrichlorid. Nach Beobachtungen des Verfassers vorliegender Abhandlung beginnt die Reaktion schon bei Zimmertemperatur und wird von einer merklichen Temperaturerhöhung begleitet:



Das während der Reaktion entstehende Wasser verbindet sich mit dem gebildeten Chlorid unter Bildung eines Hydrates. Das endgültige Reaktionsprodukt stellt ein Gemisch von festem, wasserfreiem Fe_2Cl_6 mit einer Flüssigkeit dar, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{N}_2\text{O}$ ist.

Von den für die Versuche verwendeten Fe_2O_3 -Proben²⁾ zu 1,5 bis 2,0 g reagierten mit HCl im Laufe einer Stunde etwa 25%. Bei 150° erfolgt die Reaktion bedeutend rascher, wobei am Ende des Arbeitsrohres sich Wassertropfen kondensieren und das Reaktionsprodukt aus wasserfreiem Chlorid besteht.

Das gebildete Ferrichlorid beginnt bei 300° zu sublimieren. Das Sublimat stellt wasserfreies Fe_2Cl_6 dar, und nur diejenigen Teilchen, die in den kälteren Rohrteilen sich niedersetzen, verbinden sich mit dem während der Reaktion gebildeten Wasser unter Bildung eines

¹⁾ E. DIEPSCHLAG, D. R. P. 470 015 (1926).

²⁾ Eisenoxyd „Schuchardt“ (Urtitersubstanz) für Analyse.

Hydrates. Die Reaktion zwischen Fe_2O_3 und HCl unterscheidet sich also am stärksten von den entsprechenden Reaktionen mit BeO , Al_2O_3 und SiO_2 dadurch, daß die sich hierbei verflüchtigenden Reaktionsprodukte bei Erniedrigung der Temperatur nicht mehr miteinander unter Rückbildung der ursprünglichen Stoffe reagieren.

Fernerhin ist beobachtet worden, daß auch in dieser Reaktion ein angenäherter Gleichgewichtszustand eintritt. Offensichtlich hat die Gegenwirkung im gegebenen Falle denselben Charakter wie bei Chlor und BeO oder Al_2O_3 .

Die Versuche mit drei Schiffchen wurden bei 350° ausgeführt, da hierbei das meiste gebildete Fe_2Cl_6 sich verflüchtigt.

Um das Fe_2O_3 von den absorbierten Resten des Fe_2Cl_6 zu befreien, wurde das erste nach dem eigentlichen Versuch im Luftstrome geglüht, wie es bereits bei BeO beschrieben wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, daß der Gewichtsverlust des dritten Schiffchens ganz bedeutend ist. Aus Tabelle 16 ist allerdings zu ersehen, daß das zweite und dritte Schiffchen mit HCl viel schlechter reagiert als das erste.

Tabelle 16.

Erhitzen von 3 Schiffchen mit Fe_2O_3 in HCl . Dauer 1 Stunde bei 350° . Gasgeschwindigkeit 6 Ltr./Stdn.

Versuchs- Nummer	Gewichtsverlust			Insgesamt
	1. Schiffchen	2. Schiffchen	3. Schiffchen	
1	0,4647	0,0985	0,0582	0,6214
2	0,4524	0,1478	0,1376	0,7378

Zweifellos kann bei genügender Zahl der Schiffchen der Gleichgewichtszustand zwischen Fe_2Cl_6 , HCl , H_2O und Fe_2O_3 erreicht werden.

Die Einwirkung von Chlor auf Fe_2O_3 wird bei 400° bemerkbar. Die Reaktion wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17.

Erhitzen von Fe_2O_3 in Chlor. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Stdn.

Versuchs- Nummer	Temperatur in $^\circ$	Erhitz.-Dauer in Stdn.	Einwage	Gewichtsverlust
1	400	1	2,4354	0,0011
2	700	1	2,4005	0,2978
3	1000	$\frac{1}{2}$	2,4662	2,0224

Am Ausgangsende des Erhitzungsrohres sammelt sich, wie es bereits R. WEBER¹⁾ beobachtet und KANGRO und FLÜGGE²⁾ bestätigt haben, ein aus schuppenförmigen Kristallen von Fe_2Cl_6 bestehendes Sublimat.

Ähnlich wie bei den Oxyden BeO und Al_2O_3 tritt bei Erniedrigung der Temperatur und bei der während des Versuches sich einstellenden Sauerstoffkonzentration keine Reaktion in entgegengesetzter Richtung ein.

Die Versuche mit drei Schiffchen zeigen jedoch (Tab. 18), daß auch hier ein Zustand eintritt, der sich dem Gleichgewicht nähert, wenn auch dies, wie auch mit anderen Oxyden, langsamer erfolgt als mit HCl .

Tabelle 18.

Erhitzen von 3 Schiffchen mit Fe_2O_3 in Chlor. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 5 Ltr./Std.

Versuchs- Nummer	Temperatur	Gewichtsverlust			Insgesamt
		1. Schiffchen	2. Schiffchen	3. Schiffchen	
1	550	0,0084	0,0057	0,0030	0,0171
2	600	0,0341	0,0160	—	0,0501

Durch Vergrößern der Sauerstoffkonzentration kann die Reaktion zurückgehalten oder sogar in die entgegengesetzte Richtung umgelenkt werden. GAY-LUSSAC³⁾ und SCHULZE⁴⁾ zeigten bereits, daß Sauerstoff beim Erhitzen Ferrichlorid in Ferrioxyd unter Bildung von Chlor verwandelt.

Diskussion der Ergebnisse.

Es ist festgestellt worden, daß von den vier untersuchten Oxyden nur zwei — Fe_2O_3 und BeO — imstande sind, bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff zu reagieren.

Während der Reaktion entsteht Wasser, welches sich mit dem gebildeten Chlorid zu einem Hydrat verbindet. Dieser Umstand kann für den Verlauf der ganzen Reaktion von großer Bedeutung sein. Beispielsweise wird das Hydrat von Ferrichlorid in Chlorwasserstoffatmosphäre unzersetzt entwässert, infolgedessen setzt sich bei erhöhter Temperatur die Gegenwirkung von Ferrioxyd und HCl fort, wobei aber wasserfreies Ferrichlorid entsteht.

Das Hydrat von BeO zersetzt sich aber vollständig schon bei 140° , indem es sich in Berylliumoxyd verwandelt. Oberhalb dieser Temperatur reagiert also BeO mit HCl nicht mehr.

¹⁾ R. WEBER, l. c.

²⁾ KANGRO u. FLÜGGE, l. c.

³⁾ GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (2), 22 (1823), 424.

⁴⁾ H. SCHULZE, J. prakt. Chem. (2), 21 (1880), 411.

Bei 600° beginnt die Reaktion zwischen BeO und HCl von neuem, wobei sich wasserfreies Berylliumchlorid und Wasserdampf bildet. Für Al_2O_3 beginnt diese Reaktion bei 800° und für SiO_2 bei 1000°.

Die Reaktion hat das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes zur Folge, d. h. daß der Chlorwasserstoff, der durch bestimmte Mengen Wasser und Chloriddämpfe verunreinigt ist, auf das betreffende Oxyd nicht mehr einwirkt. Dieser Zustand oder seine Annäherung wurde für alle untersuchten Oxyde mit Hilfe der Versuche mit drei Schiffchen festgestellt. Im Falle von SiO_2 tritt der Gleichgewichtszustand nur langsam ein und wird durch Zermahlen des Präparates beschleunigt. Bei den anderen Oxyden hat das Zerreiben keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. In den Fällen der Oxyde BeO, Al_2O_3 und SiO_2 ist das bei hohen Temperaturen erreichte Gleichgewicht beweglich und wird bei Erniedrigung der Temperatur in entgegengesetzter Richtung verschoben. Hierbei bildet sich aus den gasförmigen Reaktionsprodukten das ursprüngliche Oxyd zurück. Mit Berylliumoxyd ist diese umgekehrte Reaktion vollständiger als mit Al_2O_3 .

Die Reaktion mit Ferrioxyd ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht umkehrbar, wodurch dieses Oxyd sich von den anderen unterscheidet.

Chlor wirkt auf die untersuchten Oxyde entweder bei denselben Temperaturen wie Chlorwasserstoff, oder bei höheren ein. Mit Fe_2O_3 beginnt die Reaktion bei 400°, mit BeO bei 600°, mit Al_2O_3 bei 800°, mit SiO_2 bei 1200°.

Chlor, welches Reaktionsprodukte — Sauerstoff und Chlorid — enthält, wirkt auf das entsprechende Oxyd, ebenso wie bei Chlorwasserstoff, weniger energisch ein. Folglich tritt auch hier ein dem Gleichgewicht angenäherter Zustand ein, das Gleichgewicht ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht beweglich und bei Erniedrigung der Temperatur ist die Reaktion nicht umkehrbar.

In Tabelle 19 wird die Aktivität aller untersuchten Oxyde in bezug auf Chlor und Chlorwasserstoff verglichen. Die Zahlenangaben sind in den Fällen, wo es möglich war, Mittelwerte aus den Versuchen mit drei Schiffchen. Für SiO_2 wurde der Gewichtsverlust eines Schiffchens mit nicht zerriebenem Oxyd angegeben.

Für beide Gase ist die Reihenfolge der Oxyde nach abnehmender Aktivität die gleiche und zwar: Fe_2O_3 , BeO, Al_2O_3 , SiO_2 . Dieselbe Reihenfolge ist auch für die Temperaturen des Eintrittes der Reaktion mit HCl und Cl_2 maßgebend.

Tabelle 19.
Aktivität der Oxyde gegenüber Chlor und Chlorwasserstoff.

Oxyde	Chlorwasserstoff			Chlor		
	Gas- geschwindig- keit in Ltr./Stdn.	Temp. in °	Gewichts- verlust in Millimol/ Stunde	Gas- geschwindig- keit in Ltr./Stdn.	Temp. in °	Gewichts- verlust in Millimol/ Stunde
Fe ₂ O ₃	6,6	350	4,256	10	1000	2,533
BeO	6,6	1000	0,856	5	1000	0,496
Al ₂ O ₃	6,6	1000	0,227	5	1000	0,119
SiO ₂	11,5	1200	0,108	10	1200	0,036

Die Siedepunkte der entsprechenden Chloride betragen: SiCl₄ 57°, Al₂Cl₆ 183°, Fe₂Cl₆ 315° BeCl₂ 520°. Niedrige Verflüchtigungstemperatur des entsprechenden Chlorides begünstigt also nicht seine Reaktionsaktivität gegenüber chlorierenden Gasen.

Die Reihenfolge der Oxyde in Tabelle 19 entspricht ziemlich genau den thermochemischen Reaktionsgleichungen.

Richtigere Resultate würde natürlich die Zusammenstellung der freien Energien dieser Reaktionen ergeben. Die Berechnung der freien Energie vor der Feststellung der Reaktionskonstanten wäre aber nicht zuverlässig. Deswegen haben wir uns auf die thermochemischen Daten beschränkt. Für die Zusammenstellung der thermochemischen Gleichungen wurden die Bildungswärmen der Oxyde und Chloride größtenteils den Tabellen von LANDOLT¹⁾ entnommen. Für die Bildungswärme von Al₂O₃ wurde die von RICHARDS angegebene Zahl 387,9 Cal und für die Bildungswärme von Wasserdampf die Zahl 58,3 Cal den Rechnungen zugrunde gelegt.

Für Fe₂O₃ wurden die Rechnungen in der Annahme ausgeführt, daß sich während der Reaktion gasförmiges aber nicht dissoziiertes Fe₂Cl₆ bildet (Temperaturbereich 315—400°). Die Bildungstemperaturen der Chloride aus anderen Oxyden sind derartig, daß die Chloride immer in gasförmigem Zustande entstehen, das Aluminiumchlorid außerdem vollständig dissoziiert. Die Bildungswärmen von Fe₂Cl₆, BeCl₂ und Al₂Cl₆ in den Tabellen beziehen sich auf feste Substanzen. Es war demzufolge erforderlich, Korrekturen auf die Verdampfungswärmen der Chloride und im Falle von Aluminiumchlorid auch auf die Dissoziationswärme von Al₂Cl₆ (zu AlCl₃) zu machen. Die Sublimationswärme von Fe₂Cl₆ beträgt 33,1 Cal²⁾. Die entsprechende Größe für Al₂Cl₆ wurde von uns nach der Regel von TROUTON zu etwa

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen (1923) u. Ergänz.-Bd. (1927).

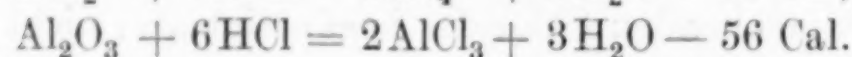
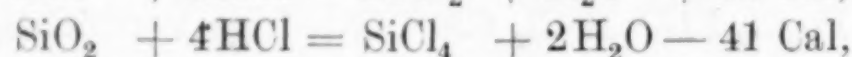
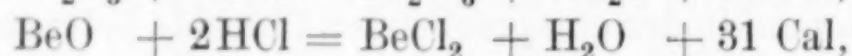
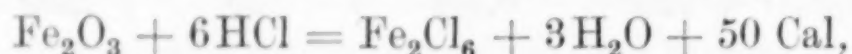
²⁾ E. STIRNEMANN, N. Jahrb. Min., Beilage Bd. A 53 (1925), 353.

10 Cal berechnet. Die Dissoziationswärme von Al_2Cl_6 wurde auf Grund der von NILSSON und PETTERSON¹⁾ ausgeführten Messungen seiner Dampfdichten berechnet. Bei 440° beträgt der Dissoziationsgrad 30% und bei 758°—96%. Nach der Gleichung der Reaktionsisochore gelangt man zur Dissoziationswärme von ungefähr 24 Cal.

Die Verdampfungswärme von BeCl_2 würde nach der Regel von TROUTON zu 18 Cal berechnet.

Die sämtlichen Reaktionswärmen sind abgerundet.

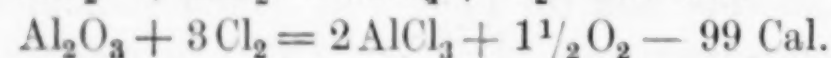
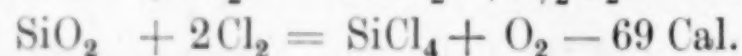
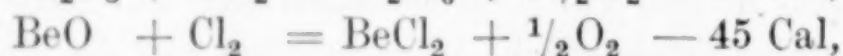
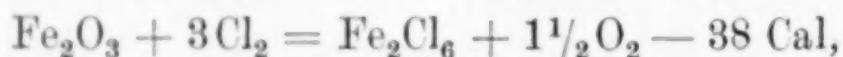
Wir gelangen also zu nachstehenden Gleichungen:



Im allgemeinen reagieren die untersuchten Oxyde desto schlechter mit HCl, je endothermischer die Reaktion ist. Als Abweichung erscheint nur die Lage des Siliciumoxyds, welches gemäß dieser Gleichungen mit HCl besser als Al_2O_3 reagieren müßte. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß in der Tabelle 19 die Gewichtsverluste von nur je einem Schiffchen mit SiO_2 angegeben sind, da diese Größe am bestimmtesten ist. Das Zerreiben von SiO_2 und Versuche mit drei Schiffchen geben die Gewichtsverluste, die sich solchen von Al_2O_3 nähern (vgl. Tabelle 13, Versuch Nr. 2).

Es ist deswegen als möglich anzunehmen, daß das Siliciumoxyd unter geeigneten Bedingungen tatsächlich energischer mit HCl reagieren wird als Aluminiumoxyd.

Die thermochemischen Gleichungen für die Reaktionen mit Chlor wurden berechnet unter Zugrundelegung der Annahme, daß das Fe_2Cl_6 noch undissoziiert gebildet wird, entsprechend der Temperatur des Reaktionsbeginnes (etwa 400°). Für die sämtlichen Chloride sind die Korrekturen auf Verdampfungswärmen, und für Aluminiumchlorid auch auf Dissoziationswärme gemacht.



Auch in diesem Falle gibt der wachsende Endothermismus der Reaktionen eine Reihenfolge der Oxyde, welche der Aktivitätsabnahme ihrer Gegenwirkung auf Chlor entspricht.

¹⁾ NILSSON u. PETTERSON, Z. phys. Chem. 1 (1887), 456.

Für das SiO_2 sehen wir hier auch eine Abweichung, welche unzweifelhaft durch dieselben Ursachen wie bei Wirkung von HCl erklärt wird.

Aus den Gleichungen ist ersichtlich, daß die Reaktionen der Oxyde mit Chlor stets endothermischer sind, als die entsprechenden Reaktionen mit HCl . Das rührt davon her, daß in der Reaktion mit HCl die Bildungswärme von H_2O höher ist als dieselbe für 2HCl .

Folglich ist die Steigung des Endothermismus der Reaktion die Ursache, daß Cl_2 auf die Oxyde schlechter als Chlorwasserstoffgas wirkt.

II. Das Chlorieren von Gemischen der Oxyde mit Kohlenstoff.

Die im ersten Teile der Arbeit untersuchten Oxyde wurden mit Ruß gemischt. Die Oxydgehalte der Gemische betrugen etwa $\frac{2}{3}$ und wurden genau durch Ausglühen der Gemische an der Luft bestimmt.

Für die Versuche wurden Proben der Gemische in Porzellanschiffchen je eine Stunde lang im Strome des entsprechenden Gases geglüht. Danach wurde in das Erhitzungsrohr Luft eingeleitet und der im Gemische übriggebliebene Kohlenstoff verbrannt. Das Schiffchen mit dem Glührückstand wurde gewogen, dann von ihm befreit und nach dem Reinigen ein zweites Mal gewogen. Auf diese Weise wurde der Gewichtsverlust des Schiffchens berücksichtigt, der zuweilen ganz bedeutend wurde und bei 1000° einige Hundertstel Gramm betrug. Aus diesen Daten wurde die Menge des Oxydes berechnet, die an der Reaktion teilgenommen hat.

Die Ergebnisse der Reaktionen der Oxyde mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff sind in der Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20.

Die Einwirkung von Chlor auf das Gemisch eines Oxyds mit Kohlenstoff. Erhitzungsdauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 10 Ltr./Std.

Oxyd	Temperatur in $^\circ$	Einwage des Oxyds	Verbrauchtes in g	Oxyd in %
Fe_2O_3	400	0,4698	0,4344	92,47
BeO	600	0,3759	0,0046	1,22
BeO	700	0,3192	0,0699	21,90
BeO	800	0,3027	0,2271	75,03
Al_2O_3	600	0,3919	0,0000	0,00
Al_2O_3	700	0,4511	0,0003	0,04
Al_2O_3	800	0,3219	0,0067	2,08
Al_2O_3	1000	0,3224	0,2778	86,15
SiO_2	1000	0,5195	0,0051	0,98
SiO_2	1000	0,4806	0,0032	0,67

Unter diesen Bedingungen beginnt das Ferrioxyd schon bei 300° zu reagieren und reagiert ganz energisch bei 400°. Berylliumoxyd reagiert mit Chlor langsam bei 600° und ziemlich rasch bei 800°. Auf Aluminiumoxyd beginnt Chlor einzuwirken bei 700° und tritt mit ihm praktisch in Reaktion erst bei 800°. Siliciumoxyd reagiert bei 1000°. Zum Mischen mit Ruß wurde nicht zerriebenes SiO_2 verwendet. Zermahlen des Präparates in der Achatreibschale vergrößert die Aktivität der Mischung sowohl gegenüber Chlorwasserstoff wie auch gegenüber Chlor. Es ist festgestellt worden, daß die Temperatur des Beginnes der Gegenwirkung von Al_2O_3 und BeO mit Chlor nicht von einer etwaigen Beimischung von Kohlenstoff abhängig ist.

Die Annahme, daß die Reaktion von OERSTEDT in zwei Stadien sich vollzieht und daß die Rolle des Kohlenstoffes nur darin besteht, daß er fortdauernd den sich bildenden Sauerstoff aus dem bei Einwirkung von Chlor auf ein Oxyd entstehenden Gleichgewichtssystem entfernt, ist ebenfalls als bestätigt zu betrachten. Dies führt zur Beschleunigung der Reaktion.

Im Falle der Oxyde Fe_2O_3 und SiO_2 führte die Anwesenheit von Kohlenstoff Erniedrigung der Anfangstemperatur der Reaktion mit Chlor um 100° herbei. Dieser Umstand ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Gegenwirkung der betreffenden Oxyde mit Chlor auch in Abwesenheit von Kohlenstoff bei derselben Temperatur beginnt. Die Dauer unserer Versuche (1 Stunde) reichte aber nicht aus, um den Gewichtsverlust merklich zu machen. In Gegenwart von Kohlenstoff wird der Gewichtsverlust bedeutender infolge allgemeiner Beschleunigung der Reaktion.

Die Reihenfolge der Aktivitäten der Oxyde gegenüber Chlor ist sowohl in Gegenwart wie in Abwesenheit von Kohlenstoff dieselbe.

Über den Anfang der Reaktionen der Oxyde von Eisen, Aluminium und Silicium mit Chlor in Anwesenheit von Kohlenstoff liegen in der Literatur Angaben von SEWARD und KÜGELGEN¹⁾ vor. Für Fe_2O_3 entsprechen sie auch unseren Beobachtungen. Für Al_2O_3 haben die genannten Verfasser die Anfangstemperatur der Reaktion zu 500° angegeben, was mit unseren Versuchen nicht übereinstimmt. Sie haben einen raschen Verlauf der Reaktion von Al_2O_3 bei 900° beobachtet, was im großen und ganzen mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Für die Reaktion von SiO_2 mit Chlor in Gegenwart von Kohlenstoff geben sie die Anfangstemperatur 900° an.

¹⁾ SEWARD u. KÜGELGEN, Amer. P., 1 147 836 vom 27./7. 1915.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse unserer Versuche mit Chlorwasserstoff geben wir in Tabelle 21 an.

Tabelle 21.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Gemische von Oxyden mit Kohlenstoff. Dauer 1 Stunde. Gasgeschwindigkeit 11,5 Ltr./Stdn.

Oxyd	Temperatur in °	Einwage des Oxyds	Verbrauch des Oxyds	
			in g	in %
BeO	600	0,3322	0,0002	0,06
BeO	800	0,3909	0,0083	2,12
BeO	1000	0,3719	0,1577	42,40
Al ₂ O ₃	600	0,4216	0,0000	0,00
Al ₂ O ₃	800	0,3249	0,0067	2,06
Al ₂ O ₃	1000	0,5231	0,2037	38,95
Al ₂ O ₃	1000	0,4353	0,1401	32,30
SiO ₂	1000	0,5217	0,0118	2,26
SiO ₂	1000	0,5463	0,0156	2,86

Es hat sich herausgestellt, daß die Oxyde von Beryllium und Aluminium mit HCl bei 800° in Gegenwart von Kohlenstoff ebenso reagieren, wie in seiner Abwesenheit (vgl. Tabelle 1 und 6). Folglich wird der Wasserdampf der während der Reaktion sich einstellenden Konzentration durch Kohlenstoff bei der entsprechenden Temperatur nicht zersetzt. Deswegen wird das Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und HCl nicht verschoben und die Reaktion nicht beschleunigt. Bei Erhöhung der Temperatur beginnt bei 1000° unter den Versuchsbedingungen Zersetzung des Wasserdampfes mit Kohlenstoff, was eine merkliche Beschleunigung der Reaktion zur Folge hat.

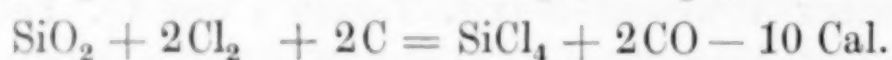
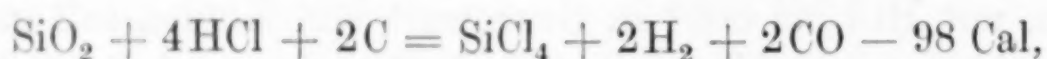
Diese Beobachtungen stimmen auch mit den technischen Verfahren zur Gewinnung von Wassergas überein, die sich auf die Annahme stützen, daß die Temperatur der Kohle während der Reaktion nicht unter 900—1000° sinken darf. In bezug auf die Reaktion von ST.-CLAIRE-DEVILLE halten wir es auch für bewiesen, daß sie in zwei Stufen verläuft: zunächst stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und HCl her, wonach dieses, bei ausreichend hoher Temperatur, durch den Kohlenstoff unter Zersetzung von Wasserdampf fortdauernd verschoben wird.

Allerdings wirkt Chlor bei 1000° auf Gemische von BeO oder Al₂O₃ mit Kohlenstoff energischer ein als HCl. Das hängt zweifelsfrei damit zusammen, daß die endothermische Reaktion der Bildung von Wassergas bei 1000° langsamer verläuft, als die exothermische Bindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff. Demzufolge verschiebt sich das Gleichgewicht bei Chlor rascher, als bei HCl, trotzdem die Oxyde

mit HCl energischer reagieren als mit Chlor. Dies drückt sich auch in den verschiedenen Reaktionsbeschleunigungen aus.

Das eben Gesagte stimmt aber nur für verhältnismäßig hohe Konzentrationen von Wasserdampf und dementsprechend Sauerstoff. Wenn die Konzentrationen dieser Stoffe aber niedrig sind, so reagieren beide bei 1000° mit Kohlenstoff praktisch gleich und mit bedeutender Geschwindigkeit.

So verhält sich das Siliciumoxyd. Es reagiert mit chlorierenden Gasen bei 1000° schlecht, jedoch mit HCl besser als mit Chlor. Die sich hierbei einstellende Konzentration von Wasserdampf und Sauerstoff ist klein. Die allgemeine Geschwindigkeit der Reaktion wird also durch die Geschwindigkeit des ersten Stadiums bedingt und nicht durch die des zweiten. — (Einwirkung von Kohlenstoff auf Wasserdampf oder Sauerstoff.) Demzufolge reagiert SiO_2 im Gemisch mit Kohlenstoff besser mit Chlorwasserstoffgas als mit Chlor, obgleich die Reaktion mit Chlor weniger endothermisch ist als die mit HCl:



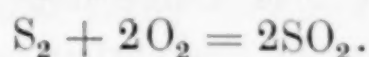
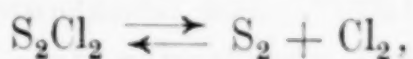
Auf Grund dieser Versuche kann also behauptet werden, daß die Reaktion von ST.-CLAIRE-DEVILLE mit manchen Oxyden schlechter verläuft als diejenige von OERSTEDT, nicht weil die erste endothermisch und die zweite exothermisch ist. Auf die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist vielmehr der Wärmeeffekt eines jeden Stadiums (erstes — Gegenwirkung zwischen dem Oxyd und einem chlorierenden Gas, zweites — Verschiebung des Gleichgewichts durch Kohlenstoff) von Einfluß. Je nach den Eigenschaften des betreffenden Oxydes kann entweder das zweite Stadium (bei BeO und Al_2O_3), oder das erste (bei SiO_2) entscheidend die allgemeine Geschwindigkeit des Prozesses beeinflussen.

Obiger Gesichtspunkt des Mechanismus der Reaktionen von OERSTEDT und ST.-CLAIRE-DEVILLE kann vollständig auch andere Verfahren zur Überführung der Oxyde in wasserfreie Chloride deuten. Als erstes Beispiel führen wir die Einwirkung des Gemisches $\text{CO} + \text{Cl}_2$ auf Oxyde an¹⁾. Hier verschiebt das Kohlenoxyd das Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und Chlor unter Bildung von CO_2 . Ebenso wirkt auch Phosgen²⁾. Die Gegenwirkung zwischen Oxyden mit

¹⁾ MATIGNON et DELEPINE, Compt. rend. 132 (1901), 37.

²⁾ E. CHAUVENET, Compt. rend. 147 (1908), 1046; 152 (1911), 87.

Chlor und Dämpfen von Schwefelchlorid bei hoher Temperatur ¹⁾ besteht zweifellos darin, daß das Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und Chlor durch den infolge Dissoziation von Schwefelchlorid sich bildenden Schwefel verschoben wird.



Beim Erhitzen von Oxyden in Kohlenstofftetrachloriddämpfen ²⁾, dem die Dissoziation $2\text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ oder sogar die Zersetzung $\text{C}_2\text{Cl}_6 = 2\text{C} + 3\text{Cl}_2$ zuvor geht, bilden sich ebenfalls Chlor und oxydierbare Substanzen, die infolgedessen das Gleichgewicht zwischen dem Oxyd und Chlor verschieben.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Glühen von Aluminiumoxyd in einem Naphthalin-³⁾ oder Petroleumdämpfe⁴⁾ enthaltenden HCl-Strome sich zweifellos darauf gründen, daß der infolge Dissoziation der Kohlenwasserstoffe sich bildende Kohlenstoff durch Zersetzung von Wasserdampf das bei der Einwirkung von HCl auf das Oxyd sich einstellende Gleichgewicht verschiebt.

Zusammenfassung.

1. Es ist die Einwirkung von Chlor und gasförmigem Chlorwasserstoff auf die Oxyde von Beryllium, Aluminium, Silicium und Eisen und auf die Gemische dieser Oxyde mit Kohlenstoff studiert worden.

2. Ferrioxyd und in schwächerem Maße, Berylliumoxyd reagieren mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur unter Bildung eines Gemisches von Chlorid und Hydrat des betreffenden Metalles.

3. Bei steigender Temperatur hört diese Reaktion im Falle von BeO infolge Hydrolyse des Hydrates bei 140° auf, im Falle von Fe₂O₃ dagegen setzt sie sich auch bei Temperaturerhöhung unter Bildung von wasserfreiem Chlorid fort.

4. HCl beginnt bei 600° mit BeO, bei 800° mit Al₂O₃ und bei 1000° mit SiO₂ zu reagieren, indem sich ein beweglicher Gleichgewichtszustand einstellt und sich wasserfreies Chlorid und Wasserdampf bilden.

¹⁾ MATIGNON et BOURION, Compt. rend. 138 (1904), 631; MATIGNON, Compt. rend. 140 (1905), 1181.

²⁾ E. DEMARCAV, Compt. rend. 104 (1887), 111.

³⁾ FAURE, Compt. rend. 107, 339; Chem. Zbl. 1888, 1152

⁴⁾ WARREN, Chem. News 55, 192; J.-B. 1887, 381.

5. Die Reaktion zwischen HCl und Fe_2O_3 nähert sich auch einem Gleichgewichtszustande, unter den Versuchsbedingungen ist aber das Gleichgewicht bei Temperaturerniedrigung nicht umkehrbar.

6. Fe_2O_3 beginnt mit Chlor zu reagieren bei 400° , BeO bei 600° , Al_2O_3 bei 800° , SiO_2 bei 1200° . Die Reaktionen nähern sich einem Gleichgewichtszustande, sind aber unter den Versuchsbedingungen bei Temperaturerniedrigung nicht umkehrbar (anscheinend mit Ausnahme von SiO_2).

7. Die Möglichkeit der Erreichung eines Gleichgewichtszustandes in den obigen Reaktionen wurde auf dem Wege des Chlorierens von drei reihenweise angeordneten Schiffchen mit dem Oxyd studiert.

8. Chlorwasserstoff wirkt energischer auf die Oxyde ein als Chlor, was durch die Größe der thermischen Effekte der entsprechenden Reaktionen zu erklären ist. Die Reihenfolge der Reaktionsaktivitäten der angeführten Oxyde gegenüber chlorierenden Gasen entspricht im allgemeinen der Reihenfolge der thermischen Effekte der Reaktionen.

9. In Gegenwart von Kohlenstoff beginnt die Gegenwirkung zwischen den besprochenen Oxyden und Chlor bei denselben Temperaturen, wie auch in Abwesenheit von Kohle.

Die beobachtete Beschleunigung des Prozesses hängt damit zusammen, daß eines der Reaktionsprodukte der Gegenwirkung von Oxyd auf Chlor (Sauerstoff) durch den Kohlenstoff fortgeführt wird, wodurch dauernd das Gleichgewicht verschoben wird.

10. Die Beschleunigung der Reaktion der Oxyde mit HCl in Gegenwart von Kohlenstoff hängt damit zusammen, daß dieser eines der Reaktionsprodukte der Gegenwirkung von HCl auf Oxyd (Wasserdampf) zersetzt und dadurch das eingetretene Gleichgewicht verschiebt.

Im Falle einiger Oxyde (Fe_2O_3 , BeO , Al_2O_3) beginnt die Zersetzung des Wasserdampfes durch Kohlenstoff bei höherer Temperatur als die Reaktion des Oxydes mit HCl .

Moskau, Laboratorium für seltene Elemente des Instituts für angewandte Mineralogie und Nichteisenmetallurgie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1930.

Über eine neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen und ihre Anwendung zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien.

Von R. THILENIUS und H. HOLZMANN.

Mit 7 Figuren im Text.

Methode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen.

Die Bestimmung kleiner Längenänderungen war bisher in der Regel so ausgeführt worden, daß man durch empfindliche Hebelsysteme die Längenänderungen dazu benutzte, größere Drehungen eines Meßarmes zu erzeugen, und die so vergrößerte Bewegung entweder durch direkte Ablesung einer Zeigerspitze oder auf optischem Wege durch Vermittlung von Spiegelsystemen abzulesen. Für Präzisionsmessungen war man in bestimmten Fällen auch schon dazu übergegangen, die relativen Lageänderungen zweier feiner Strichmarken gegenüber zwei festen Bezugsmarken mit Hilfe von fest aufgestellten Mikroskopen direkt zu messen. Dabei waren die festen Marken aber stets Bildmarken im optischen System der Ablesemikroskope, also etwa Ablesungen an deren Okularmikrometern. Es wurden dann die Verschiebungen beider Marken auf dem Objekt gegenüber den Anfangslagen in den Gesichtsfeldern beider Mikroskope gemessen und deren Unterschied als Verkürzung oder Verlängerung angesehen.

Diese Methode setzt nun eine außerordentlich stabile Aufstellung beider Ablesemikroskope und die genaue Kenntnis der Abhängigkeit ihres Abstandes von Temperaturänderungen oder elastischen Beanspruchungen voraus. Jede noch so kleine Verbiegung des Beobachtungssystems beim Handhaben der Mikrometerschrauben oder sonstigen Einstellvorrichtungen bewirkt, besonders bei starker Vergrößerung, eine oft unkontrollierbare und im Vergleich zu den zu messenden Größen sehr große Veränderung des Fundamentalabstandes. Man würde diese Fehler vermeiden, wenn es gelänge, die Bezugsmarken von den Mikroskopen und ihrer Aufstellung loszulösen und

sie etwa als Strichmarken auf einem Kontrollstab anzubringen. Hierbei entsteht nun die Schwierigkeit, wie man die Anordnung treffen soll, damit die Marken des Vergleichsmaßstabes und die des zu untersuchenden Stabes mit Hilfe des Mikroskops in Beziehung gesetzt werden können. Zu diesem Zweck müssen sie entweder in der gleichen Einstellebene des Mikroskops dicht aneinanderstoßen, so daß ihr gegenseitiger Abstand im Gesichtsfelde durch Vermittlung eines Okularmikrometers gemessen werden kann, oder aber der zu prüfende Stab und der Vergleichsstab müssen durch Drehung oder Verschiebung so vertauschbar gemacht werden, daß mit der erforderlichen Genauigkeit beide immer wieder genauestens nacheinander in die Meßlage hineingebracht werden können. Das letztere ist, wenn die Anforderungen an Genauigkeit in die Größenordnung eines Tausendstel Millimeters oder darunter gehen, mechanisch nicht mehr zu machen. Das erste setzt voraus, daß sowohl die Meßmarken wie die Bezugsmarken an der Kante eines vollkommen ebenen Anschliffs von Probestück und Vergleichsetalon liegen, so daß sie auch bei starker Vergrößerung wirklich praktisch nahe genug aneinander gebracht werden können, eine Forderung, die bei starker Vergrößerung wiederum kaum erfüllbar ist. Die Marken auf einem durchsichtigen Streifen anzubringen und auf das zu messende Objekt zu legen, ist nicht angängig, da es auf diese Weise nicht möglich ist, Bezugsmarke und Meßmarke exakt in die gleiche Einstellebene des Mikroskops zu legen, ohne daß Störungen durch die Reibung beider Dinge auftreten.

Erst wenn als Bezugsmarke ein Bild, am besten ein virtuelles Bild, eines körperlich gegebenen Markenstrichs verwendet wird und es gelingt, dieses Bild in die Einstellebene der Meßmarke zu entwerfen ist die Aufgabe gelöst. Das ist in der Tat auf folgendem Wege gelungen.

Verspiegelt man die Rückseite eines planparallelen Spiegels aus Glas oder Quarz mittels eines durchsichtigen Platinüberzuges und zieht auf der nicht verspiegelten Oberfläche eine Strichmarke, dann ergeben sich beim Betrachten des mit der Strichmarke dem Mikroskop zugewandten Objekts folgende Erscheinungen:

Beim Nähern des Objektivs sieht man zunächst die Strichmarke auftauchen. Nähert man das Objektiv weiter, so verschwindet die Strichmarke und man stellt dann auf die verspiegelte Rückfläche ein. Bei weiterem Senken des Tubus aber erscheint nunmehr ein scharfes Bild des hinter der Spiegelfläche im freien Raum liegenden Spiegelbildes der (nun noch näher an das Objektiv herangerückten) körper-

lichen Strichmarke. Da die Spiegelfläche, wie erwähnt, durchsichtig ist, kann man durch sie hindurch auch die Marke auf dem zu messenden Objekt einstellen und durch geeignete Wahl des Abstandes zwischen Objektmarke und Spiegelfläche erreichen, daß das Bild der Meßmarke und die Objektstrichmarke mathematisch genau in die gleiche Einstellebene fallen.

Es ist klar, daß dieses sehr allgemein anwendbare Prinzip auch bei der Messung der Verschiebung eines Taststabes, wie er bei der Messung des Ausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen angewandt zu werden pflegt, ganz besonders zweckmäßig erscheint. Man verlegt dann die Meßstelle in bekannter Weise durch Röhren und Stäbe aus Material von genau bekannten Ausdehnungskoeffizienten außerhalb des Ofens und schließt aus der Verschiebung der in der beschriebenen Weise erzeugten beiden Marken auf die Längenänderung des Objekts¹⁾.

Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien.

Beschreibung der Apparatur.

Nach dem Prinzip der vorgenannten Methode wurde ein Apparat zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten konstruiert.

Zur Ermittlung der tatsächlichen Längenänderung des Probekörpers ist, wie bekannt, die Längenänderung des Probeträgers zu der unmittelbar abgelesenen Verschiebung der Marken zu addieren. Will man sich nicht nur auf vergleichende Messungen beschränken, so muß der Ausdehnungskoeffizient des Stoffes, aus welchem der Träger (der hier meist Rohrform hat) gefertigt ist, mindestens mit einer solchen Genauigkeit bekannt sein, daß diese in den Rahmen der Meßgenauigkeit der geschilderten Methode fällt.

Da die Längenänderung von Quarzglas infolge seines kleinen Ausdehnungskoeffizienten, der zudem hinreichend genau bekannt ist, wenig ins Gewicht fällt, wurde, wie wohl meist auch vor uns, dieses Material gewählt, das außerdem gestattet, die Untersuchungen bis hinauf zu etwa 1200° C vorzunehmen.

¹⁾ Diese direkte Messung der Verlängerungen hat gegenüber allen Spiegel- und mechanischen Hebelmethoden, wie sie erst neuerdings durch GERDIEN u. JUBITZ, Wiss. Veröffentlich. aus dem Siemenskonzern 8, 2, 218, zu hoher Vollkommenheit gebracht wurden, auf der Hand liegende Vorzüge. Ob sie zuverlässiger arbeitet als die dritte GERDIEN'sche Methode, bei der die Lage von Taststäben auf dem Weg über eine elektrische Widerstandsmessung abgeleitet wird, wagen wir mangels eigener Erfahrung nicht zu entscheiden.

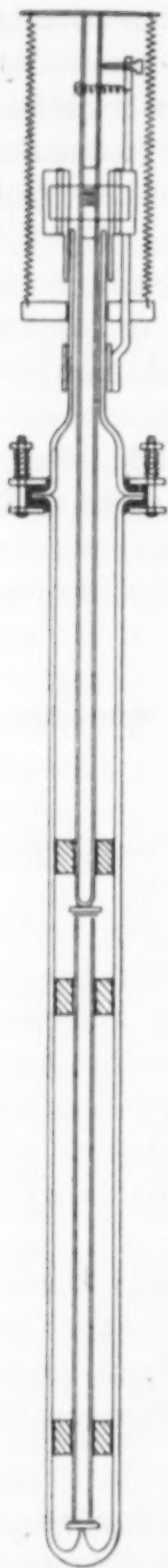


Fig. 1.

Die Flanschen des Planschliffs an Hauptrohr und Deckelteil werden durch eine mit Asbest abgefederte Ver-

Der Apparat ist in der Figur dargestellt. Wie man erkennt, besteht das Trägerrohr aus zwei durch einen Planschliff mit Flansch miteinander verbundenen Teilen. Das geschlossene Ende des längeren Stückes trägt innen eine Spitze, gegen welche das plangeschliffene Ende des Probestückes, das sich also im Innern des Quarzrohres befindet, anstößt. Dieser Teil ist so lang, daß der Planschliff außerhalb des Ofens zu liegen kommt. Der kürzere Deckelteil trägt einen etwa 8 mm im Lichten messenden Quarzrohransatz mit einem zur Rohrachse parallelen ebenen Anschliff am Ende, auf den der die Vergleichsmarken tragende Spiegel befestigt ist. Freidurch diesen Rohransatz ragt, in der Nähe des Spiegels durch zwei Justierschrauben gelagert und geführt, der Verlängerungsstab hindurch. In der Gegend der Vergleichsmarken wurde er versilbert und in die Versilberung eine sehr feine Ringmarke als Objektmarke eingeritzt. Eine charakteristische Zacke gibt eine sehr scharfe Objektmarke ab. Mit Hilfe der Justierschrauben gelingt es leicht, den Verlängerungsstab so zu lagern, daß die Objektmarke parallaxenfrei in die Ebene des Spiegelbildes der Vergleichsmarken fällt und bei ihren Wanderungen in dieser bleibt¹⁾. Damit der Kontakt zwischen Spitze und Probestück einerseits, sowie zwischen Probestück und Verlängerungsstab andererseits auch bei einem Zusammenziehen des Probestückes gewahrt bleibt, ist eine Spiralfeder angebracht, die die einzelnen Teile mit einer Kraft von etwa 300 g zusammendrückt.

Bei Messungen im Gebiet der beginnenden Erweichung wird man diesen Druck nur während der Ablesungen wirken lassen, um dauernde Deformationen hintanzuhalten. Von dieser Verfeinerung, die Herr GERDIEN schon verwendet hat, haben wir hier noch keinen Gebrauch gemacht.

¹⁾ In der Figur mußte diese Einrichtung um 90° gedreht dargestellt werden.

schraubung trocken gegeneinander gepreßt und es hat sich gezeigt, daß diese Verbindung völlig verschiebungssicher ist.

Die Erhitzung erfolgt in einem mit Platinbandwicklung versehenen elektrischen Ofen, in welchen der Apparat bis zum Planschliff hineingeschoben wird.

Temperaturmessung.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Platin-Platinrhodiumthermoelements, dessen EMK-Werte an einem Millivoltmeter abgelesen wurden. Die Kallötstellen befanden sich in Eis. Das Element wurde bei vier Punkten des Temperaturbereichs geeicht. Die aus den nachstehend aufgeführten Eichwerten erhaltene Formel

$$e = -223,6 + 8,017 \cdot t + 1,656 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$$

diente zur Berechnung der Temperaturen zwischen 350 und 1200° C, dabei ergibt sich e in Mikrovolt, wenn t in °C eingesetzt wird. Von 0 bis 350° konnte die Tabelle von DAY und SOSMAN benutzt werden.

	Temperatur:	Spannung:
Wasser-Siedepunkt:	99,8° C	0,64 M.-V.
Zink-Schmelzpunkt:	419,4	3,43
NaCl-Schmelzpunkt:	800	7,25
Gold-Schmelzpunkt:	1063	10,17

Besonderes Augenmerk wurde auf einen guten Temperatúrausgleich im Innern des Ofens gelegt. Die anfänglich vorhandenen Temperaturunterschiede konnten durch Einbau eines 8 mm starken Chromnickelrohres, dessen Länge und Lage im Ofen bis zur Erzielung des günstigsten Ergebnisses variiert wurde, stark gemildert werden. Die Differenz zwischen der höchsten und tiefsten Temperatur eines Probestückes von 25 cm Länge betrug bei 1000° C allerdings immer noch etwa 7° und es mußte jeweils die Durchschnittstemperatur des Probekörpers ermittelt werden.

Versuchsgang und Meßgenauigkeit.

Es wurde nun zunächst kontrolliert, ob Trägerrohr und Verlängerungsstab in jedem Querschnitt gleiche Temperatur besitzen, da dies Voraussetzung für die Möglichkeit ist, die Meßstellen außerhalb des Ofens zu verlegen. Zu diesem Zweck wurde an Stelle des Probekörpers ein Quarzstab eingelegt. War die Voraussetzung erfüllt, so

durfte beim Erhitzen bzw. Abkühlen eine Verschiebung der Marken nicht eintreten. Es konnte tatsächlich eine gegenseitige Verschiebung, die über die Ablesefehler hinausgegangen wäre, nicht festgestellt werden. Die Lötstelle des Thermoelements befand sich bei allen Versuchen dicht oberhalb des Quarzrohres, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß ein Temperaturunterschied zwischen dem Raum innerhalb und dem Raum außerhalb des Quarzrohres am selben Querschnitt nicht bestand.

Bei den eigentlichen Versuchen wurde so verfahren, daß die Temperatur von 100 zu 100° gesteigert und dabei jedesmal die Verschiebung der Marken beobachtet wurde. Beim Abkühlen des Ofens konnte man kontrollieren, ob sich bei den gleichen Temperaturpunkten dieselbe Einstellung der Marken ergab. Die Temperatur wurde jeweils so lange innerhalb eines Grades konstant gehalten, bis keine weitere Änderung des Markenabstandes mehr eintrat (in der Regel 1 Stunde).

Bei einzelnen Materialien, in der Hauptsache bei den Meißner Porzellanen, traten bei den ersten Versuchen oberhalb 1000° starke Abweichungen vom normalen Verhalten auf, die sich dadurch zu erkennen gaben, daß beim Erhöhen der Temperatur eine Längenzunahme kaum mehr eintrat, während sich beim Abkühlen eine außerordentlich starke Kontraktion zu erkennen gab. Nach dem Abkühlen war dann eine beträchtliche Verkürzung gegenüber der Anfangslänge zu konstatieren. Als Ursache dieser Erscheinung ergab sich einerseits das Auftreten einer chemischen Reaktion zwischen dem Material und Quarz und andererseits ein Eindringen der unter einem Federdruck von etwa 300 g stehenden Quarzspitzen in die zu Beginn der Versuche im Sauerstoffgebläse zugeschmolzenen Enden der Proberöhren, welche oberhalb 1000° weich zu werden begannen. Die Probestücke wurden daraufhin nicht mehr zugeschmolzen, sondern wie folgt behandelt: Die Enden wurden plan und senkrecht zur Stab- bzw. Rohrachse abgeschliffen und beiderseits eine Planplatte aus Quarz von etwa 1 mm unter Zwischenlage eines Stückchens 0,02 mm dicker Platinfolie dagegen gepreßt. Gegen die Quarzplatten stützten sich dann die Bodenwarze bzw. der Verlängerungsstab. In einzelnen Fällen konnte diese Erscheinung auch dadurch noch nicht völlig ausgeschaltet werden. Um dennoch den Ausdehnungskoeffizienten zwischen 1000 und 1200° exakt zu bekommen, wurde Erhitzung und Abkühlung mit gleicher und konstanter Geschwindigkeit durchgeführt, so daß der Mittelwert zwischen dem beim Erhöhen und dem

beim Erniedrigen der Temperatur erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten den richtigen Wert darstellen dürfte¹⁾).

Bezüglich der Meßgenauigkeit ist folgendes zu sagen: Die Vergrößerung des Mikroskops ist etwa 65fach und so gewählt, daß einem Skalenteil im Okularmikrometer eine Länge von $15,15 \mu$ am Objekt entspricht. Der Ablesefehler beim Beobachten einer Marke beträgt etwa $\frac{1}{10}$ Skalenteil. Da die Lage zweier Marken bei zwei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden muß, ist der maximale Ablesefehler $\frac{4}{10}$ Skalenteile. Bei einer Temperaturänderung um 100° betrugen die Längenänderungen bei den einzelnen Materialien, in Zehntel Skalenteilen ausgedrückt, in der Regel 40 bis 120. Der maximale Meßfehler in diesen Temperaturintervallen wäre demnach 3 bis 10%. In der Regel werden sich die Ablesefehler weitgehend kompensieren. Der ungünstigste Fall des maximalen Fehlers dürfte wohl kaum einmal eintreten. Die Versuche ließen sich in der Regel auch auf weniger als 1% genau reproduzieren. Eine weitere Ursache für die gute Reproduktionsmöglichkeit ist die Tatsache, daß man es sehr rasch lernt, nicht mehr die Lage der beiden Marken nacheinander einzeln festzustellen, sondern ihre Lage zwischen je 2 Skalenteilen unmittelbar miteinander zu vergleichen. Die Genauigkeit der Temperaturablesung beträgt 1° , sie geht demnach mit der sonstigen Meßgenauigkeit konform. Die sich aus den Messungen ebenfalls ergebenden mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen Zimmertemperatur und den jeweiligen Temperaturen können naturgemäß Anspruch auf eine viel größere Meßgenauigkeit erheben.

Versuchsergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 12 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Es sind für jeden Stoff die wahren Ausdehnungskoeffizienten sowie in je einer besonderen Tabelle die mittleren Ausdehnungskoeffizienten von Zimmertemperatur bis zu den untersuchten Temperaturstufen dargestellt. Da die Temperaturfunktion des Ausdehnungskoeffizienten innerhalb einer solchen Stufe in allen Fällen eine annähernd lineare ist, sind außer den einzelnen Temperaturintervallen auch die Mitteltemperaturen für jedes Intervall angegeben. Die dazu gehörigen Ausdehnungskoeffizienten können dann als die wahren Ausdehnungskoeffizienten für die entsprechenden Temperaturen angesehen werden.

¹⁾ Wahrscheinlich hätte diese Schwierigkeit auch auf die S. 370 erwähnte Art vermieden werden können.

Tabelle 1a. Fischerglas.
Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	Mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	Mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
13,0	57,1	$0,977 \cdot 10^{-5}$	18,0	58,9	$0,969 \cdot 10^{-5}$	$0,973 \cdot 10^{-5}$
101,2	148,1	1,045	99,8	148,9	1,048	1,047
195,0	250,3	1,140	198,0	251,1	1,136	1,138
305,6	352,3	1,221	304,2	353,4	1,210	1,216
399,0	425,5	1,287	402,6	426,7	1,276	1,282
451,9			450,8			

Tabelle 1b.
Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—101,2	$0,977 \cdot 10^{-5}$	20—99,8	$0,969 \cdot 10^{-5}$	$0,973 \cdot 10^{-5}$
20—195,0	1,012	20—198,0	1,009	1,011
20—305,6	1,061	20—304,2	1,058	1,060
20—399,0	1,100	20—402,6	1,096	1,098
20—451,9	1,123	20—450,8	1,120	1,122

Tabelle 2a. Supremaxglas.
Wahre Ausdehnungskoeffizienten

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	Mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	Mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
21,3	61,3	$0,323 \cdot 10^{-5}$	20,2	59,4	$0,327 \cdot 10^{-5}$	$0,325 \cdot 10^{-5}$
101,2	150,9	0,368	98,5	149,3	0,361	0,365
200,6	252,8	0,407	200,0	251,1	0,412	0,410
304,9	353,3	0,452	302,2	353,5	0,452	0,452
401,6	453,3	0,478	404,8	455,5	0,475	0,477
505,0	555,9	0,505	506,1	554,9	0,507	0,506
606,7			603,7			

Tabelle 2b.
Mittlere Ausdehnungs-Koeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—101,2	$0,323 \cdot 10^{-5}$	20—98,5	$0,327 \cdot 10^{-5}$	$0,325 \cdot 10^{-5}$
20—200,6	0,348	20—200,0	0,346	0,347
20—304,9	0,369	20—302,2	0,370	0,370
20—401,6	0,389	20—404,8	0,392	0,391
20—505,0	0,408	20—506,1	0,409	0,409
20—606,7	0,425	20—603,7	0,425	0,425

Tabelle 3a. Pythagorasmasse.
Wahre Ausdehnungskoeffizienten

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
22,2	59,0	$0,354 \cdot 10^{-5}$	26,3	70,6	$0,357 \cdot 10^{-5}$	$0,356 \cdot 10^{-5}$
95,7	148,6	0,410	114,8	158,1	0,412	0,411
201,4	251,5	0,478	201,4	253,1	0,463	0,471
301,6	350,6	0,500	303,8	353,3	0,508	0,504
399,5	448,1	0,534	402,7	448,2	0,528	0,531
496,7	548,5	0,546	493,6	547,9	0,555	0,551
600,2	657,1	0,601	602,2	653,3	0,593	0,597
714,0	758,9	0,756	704,3	750,8	0,745	0,751
803,7	851,7	0,716	797,2	852,6	0,710	0,713
899,7	949,4	0,681	907,9	953,5	0,685	0,683
999,1			999,1			
1102,7	1050,0	0,626	1007,1	1057,3	0,682	0,654
1203,2	1153,0	0,584	1107,4	1155,3	0,686	0,635
			1203,2			

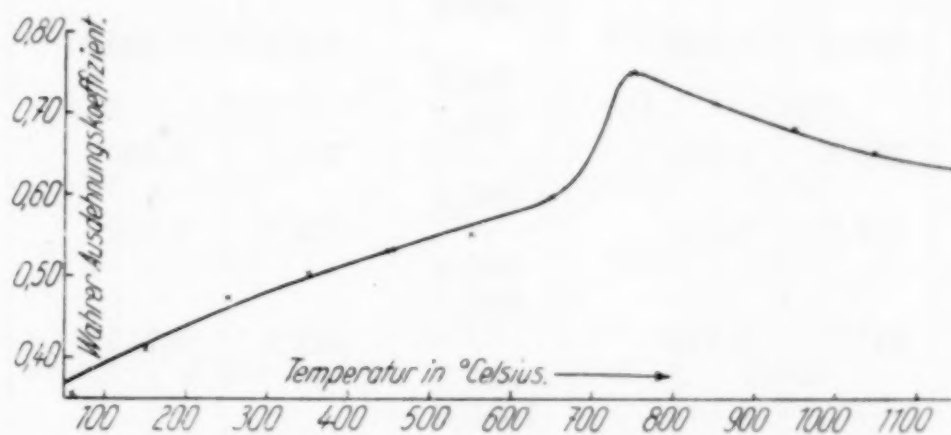


Fig. 2.

Pythagorasmasse. × Mittel von Erhitzungs- und Abkühlungskurve.

 Tabelle 3b.
Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	mittlerer abs. Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	mittlerer absoluter Aus- dehn.-Koeff.	
20— 95,7	$0,354 \cdot 10^{-5}$	20— 114,8	$0,357 \cdot 10^{-5}$	$0,356 \cdot 10^{-5}$
20— 201,4	0,382	20— 201,4	0,385	0,384
20— 301,6	0,414	20— 303,8	0,411	0,413
20— 399,5	0,436	20— 402,7	0,435	0,436
20— 496,7	0,455	20— 493,6	0,454	0,455
20— 600,2	0,470	20— 602,2	0,471	0,471
20— 714,0	0,489	20— 704,3	0,488	0,489
20— 803,7	0,522	20— 797,2	0,520	0,521
20— 899,7	0,544	20— 907,9	0,541	0,543
20— 999,1	0,558	20— 999,1	0,556	0,557
20—1100,0	0,566	20—1107,4	0,565	0,566
20—1200,0	0,572	20—1203,2	0,570	0,571

Tabelle 4a. MARQUARD'sche Masse.
Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
33,0	64,0	$0,389 \cdot 10^{-5}$	22,2	58,6	$0,388 \cdot 10^{-5}$	$0,389 \cdot 10^{-5}$
95,0			95,0 99,9			
199,6	147,3	0,434	198,5	149,2	0,439	0,437
	250,9	0,518		249,8	0,512	0,515
302,2	353,0	0,546	301,1	351,4	0,546	0,546
403,7	449,2	0,558	401,6	448,1	0,559	0,559
494,6 496,7	553,0	0,589	494,6 495,7	553,0	0,590	0,590
609,2 598,2			610,2 603,2			
703,4	650,8	0,626	710,1 700,5	656,6	0,622	0,624
	753,8	0,654		750,5	0,650	0,652
804,2	854,3	0,703	800,5	852,0	0,709	0,706
904,3 901,5	947,7	0,746	903,4 901,5	949,9	0,745	0,746
993,8 993,0			997,3 1001,0			
1095,0	1044,0	0,726	1094,0 1096,6	1047,9	0,805	0,766
	1146,2	0,753		1147,0	0,853	0,803
1197,4			1197,4			

Tabelle 4a. MARQUARD'sche Masse.
Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20— 95,0	$0,389 \cdot 10^{-5}$	20— 99,9	$0,388 \cdot 10^{-5}$	$0,389 \cdot 10^{-5}$
20— 199,6	0,415	20— 198,5	0,416	0,416
20— 302,2	0,453	20— 301,1	0,451	0,452
20— 403,7	0,478	20— 401,6	0,476	0,477
20— 496,7	0,493	20— 495,7	0,493	0,493
20— 598,2	0,510	20— 603,2	0,510	0,510
20— 703,4	0,528	20— 700,5	0,526	0,527
20— 804,2	0,543	20— 800,5	0,542	0,543
20— 901,5	0,561	20— 901,5	0,562	0,562
20— 993,8	0,578	20— 1001,8	0,579	0,579
20— 1100,0	0,593	20— 1100,0	0,593	0,593
20— 1200,0	0,611	20— 1200,0	0,611	0,611

Tabelle 5a. Berliner Porzellan.
(Thermoelement-Schutzrohr.)
Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
19,0			21,0			
	61,5	$0,373 \cdot 10^{-5}$		62,5	$0,380 \cdot 10^{-5}$	$0,377 \cdot 10^{-5}$
104,0			104,0			
	163,6	0,440		149,5	0,442	0,441
203,2			194,9			
	251,9	0,485		248,0	0,471	0,478
300,5			301,1			
302,7				350,8	0,537	0,540
	351,1	0,543		400,5		
399,5				448,1	0,565	0,566
	448,7	0,567		495,6		
497,8				548,0	0,593	0,589
	551,5	0,585		600,3		
605,2				648,0	0,617	0,623
	653,8	0,629		695,6		
702,4				748,1	0,713	0,709
	749,6	0,704		800,5		
796,7				850,1	0,708	0,675
	847,8	0,642		899,7		
898,8				952,1	0,697	0,683
	951,6	0,668		1004,4		
1004,4			1004,4			
1000,0			1001,8			
	1048,8	0,676		1050,1	0,720	0,698
1097,5			1098,4			
	1147,0	0,688		1147,5	0,754	0,721
1196,5			1196,5			

Tabelle 5b. Berliner Porzellan.
(Thermoelement-Schutzrohr.)
Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—104,0	$0,373 \cdot 10^{-5}$	20—104,0	$0,380 \cdot 10^{-5}$	$0,377 \cdot 10^{-5}$
20—203,2	0,407	20—194,9	0,411	0,409
20—300,5	0,433	20—301,1	0,431	0,432
20—399,5	0,460	20—400,5	0,458	0,459
20—497,8	0,482	20—495,6	0,479	0,481
20—605,2	0,499	20—600,3	0,498	0,499
20—702,4	0,517	20—695,6	0,515	0,516
20—796,7	0,541	20—800,5	0,540	0,541
20—898,8	0,552	20—899,7	0,558	0,555
20—1004,4	0,564	20—1004,4	0,572	0,568
20—1097,5	0,574	20—1098,4	0,586	0,580
20—1196,5	0,583	20—1196,5	0,600	0,592

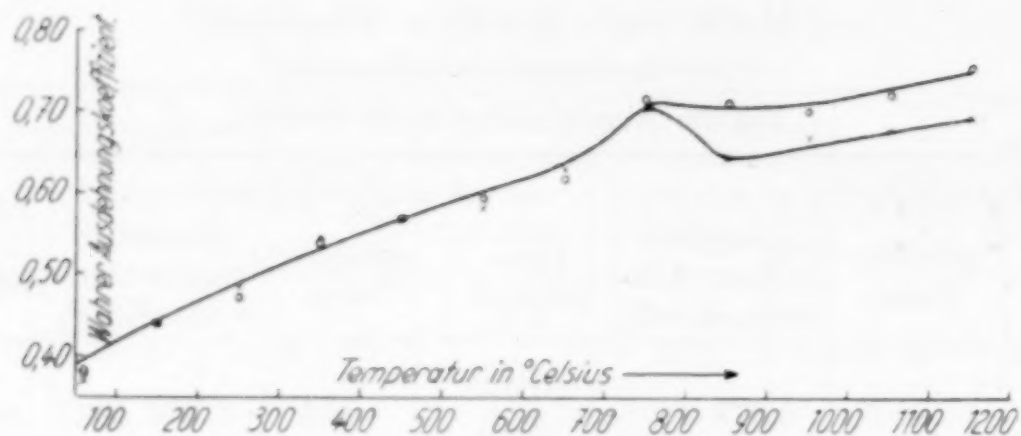


Fig. 3. Berliner Porzellan.

× Erhitzungskurve. ○ Abkühlungskurve.

Tabelle 6. Meißner Porzellan (glasiert).

Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Ausdehn.-Koeff.
Temperatur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Ausdehn.-Koeff.	Temperatur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Ausdehn.-Koeff.	
26,3			28,8			
98,5	62,4	$0,322 \cdot 10^{-5}$	101,2	65,0	$0,318 \cdot 10^{-5}$	$0,320 \cdot 10^{-5}$
199,1	148,8	0,352	200,8	151,0	0,359	0,366
299,5	249,3	0,382	298,4	249,6	0,397	0,390
401,7	351,1	0,417	404,8	351,6	0,402	0,410
513,0	457,4	0,423	504,0	454,4	0,410	0,417
599,2	556,1	0,445	600,2	552,2	0,452	0,449
703,4	651,3	0,410	702,4	651,3	0,399	0,405
795,8	749,6	0,436	800,5	751,5	0,523	0,480
897,9	846,9	0,499	901,6	851,1	0,592	0,546
999,1	948,5	0,556	1003,5	952,6	0,611	0,584
1096,6	1047,9	0,595	1094,0	1048,8	0,662	0,629
1195,6	1146,1	0,626	1195,6	1144,8	0,704	0,665

Tabelle 6. Meißner Porzellan (glasiert).

Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Ausdehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Ausdehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Ausdehn.-Koeff.	
20— 98,5	$0,322 \cdot 10^{-5}$	20— 101,2	$0,318 \cdot 10^{-5}$	$0,320 \cdot 10^{-5}$
20— 199,1	0,337	20— 200,8	0,339	0,338
20— 299,5	0,352	20— 298,4	0,358	0,355
20— 401,7	0,368	20— 404,8	0,369	0,369
20— 513,0	0,379	20— 504,0	0,377	0,378
20— 599,5	0,390	20— 600,2	0,390	0,390
20— 703,4	0,393	20— 702,4	0,391	0,392
20— 795,8	0,398	20— 800,5	0,408	0,403
20— 897,9	0,410	20— 901,6	0,428	0,419
20— 999,1	0,424	20— 1003,5	0,446	0,435
20— 1096,6	0,440	20— 1094,0	0,466	0,453
20— 1195,6	0,455	20— 1195,6	0,486	0,470

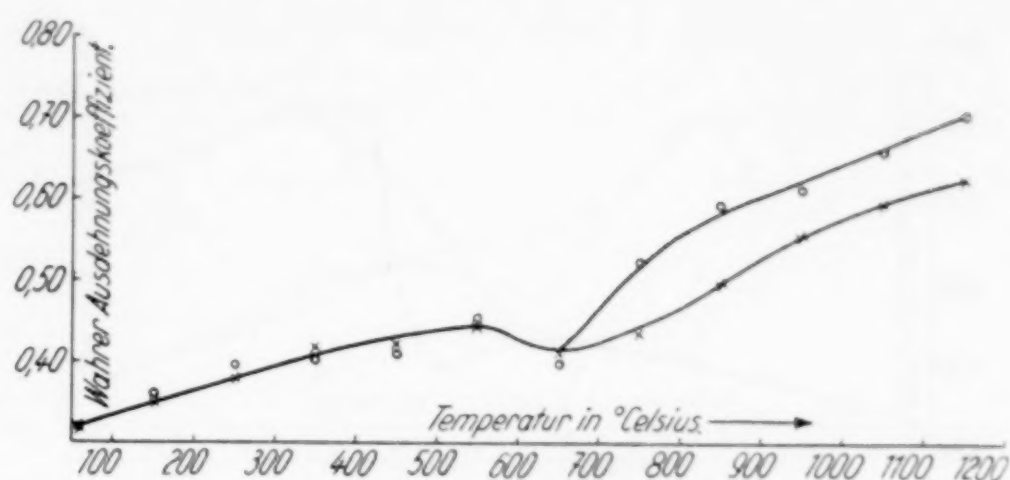


Fig. 4. Meißner Porzellan (glasiert).
 × Erhitzungskurve. ○ Abkühlungskurve.

Tabelle 7a. Meißner Porzellan (unglasiert).
 Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
23,0			26,3			
108,1	65,6	$0,408 \cdot 10^{-5}$	120,1	73,2	$0,419 \cdot 10^{-5}$	$0,414 \cdot 10^{-5}$
198,5	153,3	0,456	198,5	159,3	0,460	0,458
295,6	247,1	0,484	301,6	250,1	0,489	0,487
393,0	344,3	0,509	396,2	348,9	0,505	0,507
496,8	444,9	0,521	495,7	446,0	0,518	0,520
549,5	549,5	0,543	602,2	549,0	0,536	0,540
602,2	651,9	0,491	702,9	652,6	0,652	0,572
701,5	749,4	0,808	795,8	749,4	0,757	0,783
797,2	847,8	0,810	898,4	847,1	0,819	0,815
898,4						
895,5	945,1	0,754	999,1	948,8	0,849	0,802
994,7	1046,6	0,739	1101,8	1050,5	0,801	0,770
1098,4	1145,4	0,691	1192,3	1147,2	0,838	0,765
1192,3						

Tabelle 7b. Meißner Porzellan (unglasiert).
 Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—108,1	$0,408 \cdot 10^{-5}$	20—120,1	$0,419 \cdot 10^{-5}$	$0,413 \cdot 10^{-5}$
20—198,5	0,432	20—198,5	0,440	0,436
20—295,6	0,449	20—301,6	0,454	0,452
20—393,0	0,464	20—396,2	0,468	0,466
20—496,8	0,476	20—495,7	0,478	0,477
20—602,2	0,487	20—602,2	0,488	0,488
20—701,5	0,487	20—702,9	0,511	0,499
20—797,2	0,527	20—795,8	0,542	0,535
20—898,4	0,559	20—898,4	0,573	0,566
20—994,7	0,578	20—999,1	0,600	0,589
20—1098,4	0,594	20—1101,8	0,619	0,607
20—1192,3	0,602	20—1192,3	0,637	0,620

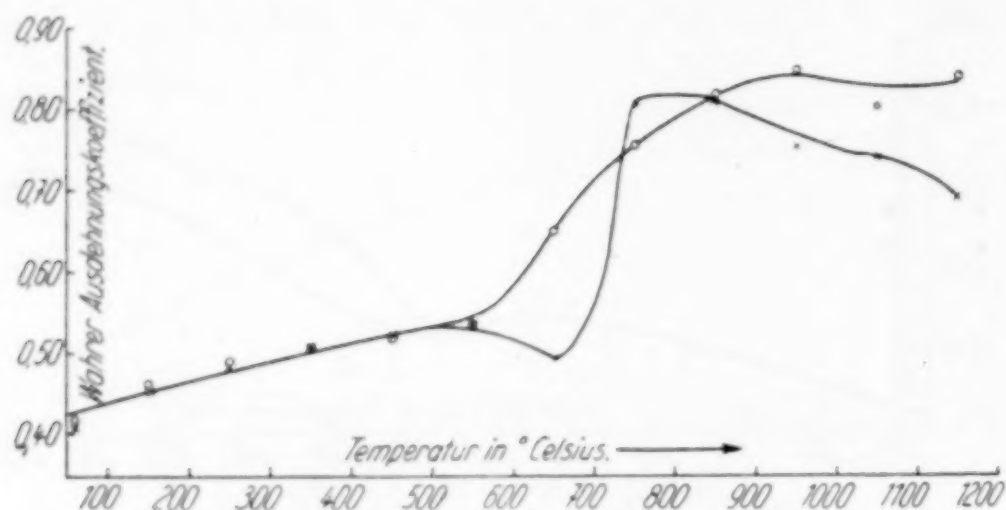


Fig. 5. Meißner Porzellan (unglasiert).
 × Erhitzungskurve. ○ Abkühlungskurve.

Tabelle 8a. Meißner Masse.
 Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
18,0	60,3	$0,348 \cdot 10^{-5}$	19,5	61,1	$0,337 \cdot 10^{-5}$	$0,343 \cdot 10^{-5}$
102,6	148,8	0,369	102,6	152,0	0,375	0,372
195,0	244,8	0,408	201,3	250,4	0,408	0,408
294,5	341,7	0,445	299,5	349,6	0,476	0,461
388,8	442,8	0,490	399,6	448,4	0,506	0,498
496,8	548,9	0,489	497,1	550,0	0,516	0,503
600,9	652,7	0,461	602,9	652,8	0,545	0,503
704,5	754,0	0,609	702,6	752,6	0,585	0,597
803,5	854,2	0,685	802,5	854,6	0,679	0,682
904,8	958,6	0,553	906,6	960,0	0,681	0,617
1012,4	1060,4	0,620	1013,3	1058,8	0,711	0,666
1108,4	1151,4	0,693	1103,3	1148,3	0,737	0,715
1194,3			1194,3			

Tabelle 8b. Meißner Masse.
 Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—102,6	$0,348 \cdot 10^{-5}$	20—102,6	$0,337 \cdot 10^{-5}$	$0,343 \cdot 10^{-5}$
20—195,0	0,358	20—201,3	0,356	0,357
20—294,5	0,375	20—299,5	0,473	0,374
20—388,8	0,393	20—399,6	0,399	0,396
20—496,8	0,412	20—497,1	0,420	0,416
20—600,9	0,425	20—602,9	0,436	0,431
20—704,5	0,430	20—702,6	0,452	0,441
20—803,5	0,452	20—802,5	0,468	0,460
20—904,8	0,478	20—906,6	0,492	0,485
20—1012,4	0,486	20—1013,3	0,511	0,499
20—1108,4	0,497	20—1103,3	0,529	0,513
20—1194,3	0,514	20—1194,3	0,546	0,530

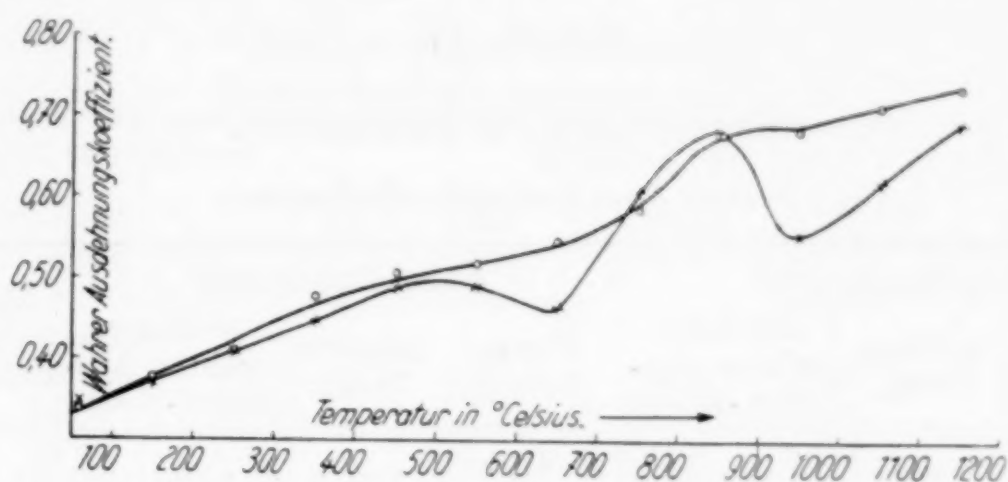


Fig. 6. Meißner Masse.
 × Erhitzungskurve. ○ Abkühlungskurve.

Tabelle 9a. Magnesiumoxyd.
 Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
17,9	59,0	$1,128 \cdot 10^{-5}$	21,5	68,4	$1,122 \cdot 10^{-5}$	$1,125 \cdot 10^{-5}$
100,0	151,0	1,197	114,8	154,9	1,183	1,190
202,0			195,0			
198,5	245,5	1,284	193,1	247,1	1,280	1,282
292,3	343,1	1,381	301,1	353,2	1,372	1,377
393,8	444,0	1,410	405,3	452,7	1,413	1,412
494,1	544,1	1,450	500,0	548,1	1,463	1,457
594,1	645,3	1,524	596,1	646,3	1,516	1,520
696,5	745,5	1,571	696,5	745,5	1,565	1,568
794,5	848,5	1,578	794,5	848,5	1,583	1,581
902,4	952,9	1,624	902,4	952,4	1,620	1,622
1003,3			1002,4			
1002,4	1047,0	1,682	1005,0	1048,3	1,689	1,686
1091,5	1145,1	1,723	1091,5	1145,1	1,726	1,725
1198,7			1198,7			

Tabelle 9b. Magnesiumoxyd.
 Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—100,0	$1,128 \cdot 10^{-5}$	20—114,8	$1,122 \cdot 10^{-5}$	$1,125 \cdot 10^{-5}$
20—202,0	1,141	20—195,0	1,148	1,145
20—292,3	1,203	20—301,1	1,195	1,199
20—393,8	1,248	20—405,3	1,239	1,244
20—494,1	1,280	20—500,0	1,274	1,277
20—594,1	1,308	20—596,1	1,306	1,307
20—696,5	1,339	20—696,5	1,336	1,338
20—794,5	1,368	20—794,5	1,364	1,366
20—902,4	1,392	20—902,4	1,389	1,391
20—1003,3	1,415	20—1002,4	1,412	1,414
20—1091,5	1,440	20—1091,5	1,437	1,439
20—1198,7	1,463	20—1198,7	1,461	1,462

Tabelle 10.

Magnesiumoxyd (sublimiert).

Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
24,7	63,0	$1,104 \cdot 10^{-5}$	41,8	71,5	$1,136 \cdot 10^{-5}$	$1,120 \cdot 10^{-5}$
101,2	151,0	1,213	101,2	151,0	1,239	1,226
200,8	251,8	1,238	200,8	247,9	1,306	1,272
302,7	361,0	1,411	295,0	350,8	1,354	1,383
419,3	459,7	1,380	406,6	453,4	1,431	1,406
500,1	557,6	1,454	500,1	548,9	1,512	1,483
615,1	660,0	1,549	597,7	651,3	1,506	1,578
704,8	753,4	1,628	704,8	752,4	1,548	1,588
801,9			800,0			
	852,6	1,591	800,9	851,7	1,562	1,577
903,3	953,0	1,594	902,4	951,5	1,634	1,614
1002,6			1002,6			
1000,0	1050,0	1,691	1001,0	1050,5	1,653	1,672
1101,8	1150,9	1,669	1100,0	1150,0	1,746	1,708
1200,0			1200,0			

Tabelle 11.

Magnesiumoxyd

(ganz rein, bei 2100° C gebrannt).

Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
18,0	60,0	$1,163 \cdot 10^{-5}$	28,0	64,0	$1,131 \cdot 10^{-5}$	$1,147 \cdot 10^{-5}$
102,0	156,7	1,196	100,0	151,0	1,234	1,215
211,4	257,6	1,260	202,0	251,8	1,288	1,274
303,8			301,6			
299,5	347,1	1,368		353,1	1,357	1,363
394,7	445,7	1,414	404,5	451,3	1,394	1,404
496,7	551,7	1,440	498,0	551,4	1,482	1,461
606,7	657,2	1,541	604,7	656,6	1,523	1,532
707,7	760,4	1,565	708,6	755,3	1,551	1,558
813,1	858,6	1,577	801,9	852,6	1,582	1,580
904,2	953,8	1,613	903,3	956,1	1,585	1,599
1003,5	1053,9	1,679	1008,8	1055,3	1,647	1,663
1104,4	1152,2	1,700	1101,7	1150,0	1,697	1,699
1200,0			1200,0			

Tabelle 12a. Zirkonoxyd.
Wahre Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve			Abkühlungskurve			Mittel der abs. Aus- dehn.-Koeff.
Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	Tem- peratur	mittlere Temp.	absoluter wahrer Aus- dehn.-Koeff.	
20,0	Kaltstabile		21,4			
102,0	61,0	$0,574 \cdot 10^{-5}$	102,6	62,0	$0,569 \cdot 10^{-5}$	$0,572 \cdot 10^{-5}$
196,0	149,0	0,604	197,8	150,2	0,606	0,605
295,0	245,5	0,694	300,2	249,0	0,688	0,691
402,3	348,7	0,729	399,6	349,9	0,727	0,728
503,2	452,8	0,708	500,2	449,9	0,711	0,710
505,3						
599,2	552,3	0,688	604,1	552,2	0,690	0,689
704,8	652,0	0,715	702,6	653,4	0,719	0,717
802,3	753,6	0,744	801,4	752,0	0,740	0,742
898,8	850,6	0,775	899,7	850,6	0,785	0,780
1104,4	951,6	0,822	1001,8	950,8	0,823	0,823
1000,6	Heißstabile		1004,3			
1049,8	1025,2	1,088	1049,6	1027,0	1,097	1,093
1100,6	1075,2	1,169	1100,8	1075,2	1,149	1,159
1150,4	1125,5	1,244	1149,4	1125,1	1,233	1,239
1200,8	1175,6	1,212	1199,6	1174,5	1,235	1,224
1248,6	1224,7	1,196	1250,4	1225,0	1,202	1,199

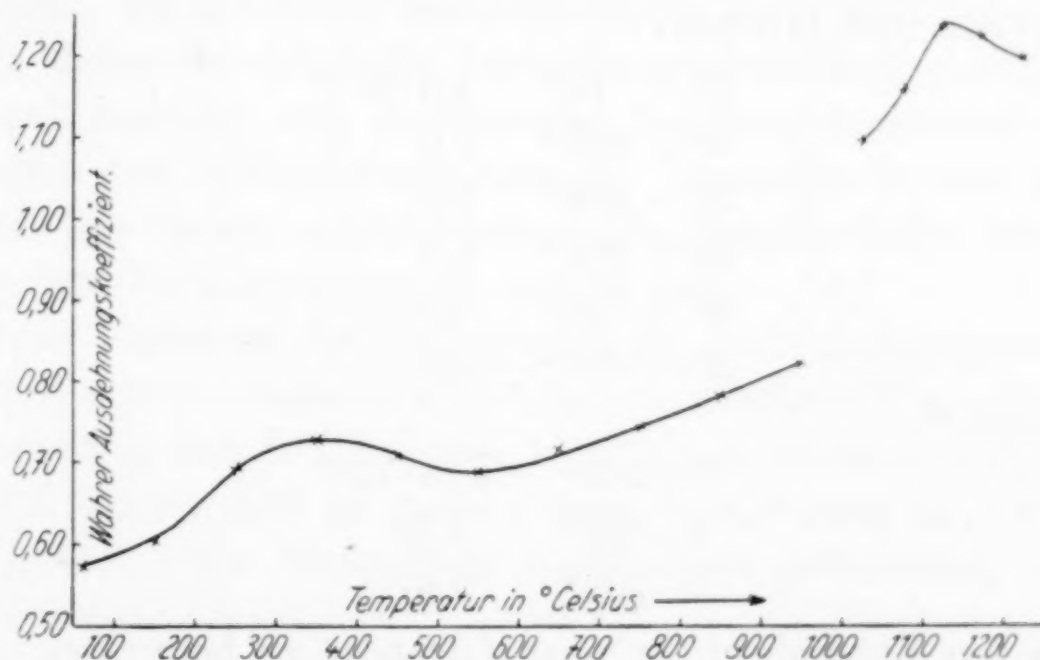


Fig. 7. Zirkonoxyd. × Mittel von Erhitzungs- und Abkühlungskurve.

Tabelle 12b. Zirkonoxyd.
Mittlere Ausdehnungskoeffizienten.

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Aus- dehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Aus- dehn.-Koeff.	
20—102	$0,574 \cdot 10^{-5}$	20—102,6	$0,569 \cdot 10^{-5}$	$0,572 \cdot 10^{-5}$
20—196	0,589	20—197,8	0,588	0,589
20—295	0,624	20—300,2	0,621	0,623
20—402,3	0,650	20—399,6	0,648	0,649

Tabelle 12b (Fortsetzung).

Erhitzungskurve		Abkühlungskurve		Mittel der absoluten Ausdehn.-Koeff.
Temperatur	absoluter mittlerer Ausdehn.-Koeff.	Temperatur	absoluter mittlerer Ausdehn.-Koeff.	
20— 503,2	$0,662 \cdot 10^{-5}$	20— 500,2	$0,660 \cdot 10^{-5}$	$0,661 \cdot 10^{-5}$
20— 599,2	0,666	20— 604,1	0,665	0,666
20— 704,8	0,673	20— 702,6	0,673	0,673
20— 802,3	0,682	20— 801,4	0,681	0,682
20— 898,8	0,692	20— 899,7	0,693	0,693
20—1004,4	0,705	20—1001,8	0,706	0,706

Für den Ausdehnungskoeffizienten von Quarzglas, welcher, zu den gemessenen relativen Ausdehnungskoeffizienten addiert, die in den Tabellen angeführten „wahren“ Ausdehnungskoeffizienten ergibt, seien die Werte wiedergegeben, die SONDER und HIDNERT¹⁾ sowie HARLOW²⁾ gefunden haben. Der Einfachheit halber wurde ein mittlerer Wert von $0,05 \cdot 10^{-5}$ bei allen Temperaturen addiert, und es bleibt dem einzelnen überlassen, die ihm als am wahrscheinlichsten erscheinenden Werte zu verwenden.

SONDER und HIDNERT:

20— 60°	$4,0 \cdot 10^{-7}$
20— 200°	5,0
20— 400°	5,5
20— 600°	5,3
20— 750°	5,0
20—1000°	4,8

HARLOW:

0—100°	$4,76 \cdot 10^{-7}$
0—200°	5,28
0—300°	5,67

Zu den Ergebnissen ist noch folgendes zu bemerken:

Fischerglas, Supremaxglas, MARQUARD'sche Masse und Magnesiumoxyd verhalten sich vollkommen normal, d. h. man findet einen regelmäßigen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur. Außer bei etwa 1500° gebrannter Magnesia wurde auch solche mit einer Brenntemperatur von über 2200° gemessen. Das untersuchte Stäbchen besaß allerdings nur eine Länge von 6,6 cm, wodurch die Meßgenauigkeit geringer war. Es konnte aber dennoch

¹⁾ SONDER u. HIDNERT, Phys. Rev. (2) 27 (1926), 253.

²⁾ HARLOW, Phil. Mag. 7 (1929), 674.

festgestellt werden, daß der Ausdehnungskoeffizient von der Brenntemperatur kaum abhängig ist. Ein Stäbchen von sublimierter Magnesia von etwa 5 cm Länge (es handelt sich um ein spießartiges Gebilde, das durch Aneinanderlagerung von würfelförmigen Kristallen mit etwa 2—3 mm Kantenlänge entstanden war) wurde ebenfalls untersucht und ein abweichendes Verhalten nicht beobachtet.

Bei Pythagorasmasse zeigt sich zwischen 700 und 800 eine etwas stärkere Zunahme und von da an eine regelmäßige langsame Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten. Da bei fallender Temperatur sich dieselben Einstellungen ergeben, dürfte es sich bei dieser Erscheinung um Umwandlungen chemischer Art im Material handeln.

Berliner Porzellan verhält sich bis 800° sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur ganz regelmäßig. Oberhalb dieser Temperatur treten Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache sicher nicht auf Meßfehler zurückzuführen ist.

Bei den Meißner Porzellanen sowie bei der Meißner Masse findet man durchweg zwischen 600 und 700° eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten in der Kurve aufsteigender Temperatur, welcher zwischen 700 und 800°, wenigstens bei den unglasierten Materialien, eine außerordentlich starke Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten folgt. Die Kurven aufsteigender und absteigender Temperatur weichen außerdem in allen drei Fällen voneinander ab. Immerhin ist eine gewisse Parallelität des Ganges unverkennbar. Die Ursache dürfte wiederum in chemischen Veränderungen zu suchen sein.

Auf das Verhalten des Zirkonoxys ist etwas näher einzugehen. RUFF und EBERT¹⁾ konnten auf röntgenographischem Wege die Beobachtung machen, daß ZrO_2 bei etwa 1000° einen reversiblen Umwandlungsprozeß besitzt, und sie deuten diese Veränderung als Übergang der bei gewöhnlicher Temperatur beständigen monoklinen in eine tetragonale Modifikation.

Diese Umwandlung gab sich bei unseren Messungen durch eine starke Kontraktion beim Überschreiten des Umwandlungspunktes und durch eine entsprechende Dilatation beim Unterschreiten zu erkennen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist selbstverständlich um so größer, je weiter man sich vom Umwandlungspunkt entfernt, sofern man den Übergang von der heißstabilen in die kaltstabile Form nicht bei relativ tiefen Temperaturen vor sich gehen läßt, bei denen ja die Reaktionen immer langsamer verlaufen. Unter Konstanthaltung der Temperatur konnte eine Umwandlung in dem einen Sinne gerade noch

¹⁾ O. RUFF u. F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 180, 19.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 189.

bei 1044° und in dem anderen Sinne gerade noch bei 1099° konstatiert werden. Der Umwandlungspunkt muß also zwischen diesen beiden Temperaturen liegen. Um die gesamte durch die Umwandlung eingetretene Kontraktion ermitteln zu können, wurde bei 1050° , bei welcher Temperatur eine Umwandlung noch nicht eintritt, abgelesen, die Umwandlung bei etwa 1200° durchgeführt, wieder auf 1050° abkühlt und abgelesen. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Ablesung ergab die Kontraktion, die eingetreten wäre, wenn sich die vollständige Umwandlung bei der konstanten Temperatur von 1050° vollzogen hätte. Die eingetretene Kontraktion betrug $1,57\%$, entsprach also einem Dichteunterschied von $4,7\%$. Es lag nahe zu prüfen, ob man nicht durch Abschrecken von einer Temperatur von etwa 1300° die im höheren Temperaturbereich beständige Modifikation auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten könne. Es zeigte sich, daß wegen der außerordentlich großen Umwandlungsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Modifikationen ineinander und der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit des ZrO_2 dies nur dann möglich ist, wenn man sehr dünnwandige Gegenstände verwendet. Am besten eignen sich sehr dünnwandige Röhrchen. Bei diesen konnte die Kontraktion unmittelbar durch Messung der Länge vor und nach dem Abschrecken ermittelt werden. Erhitzte man die Röhrchen dann wieder auf etwa 800° und ließ sie in gewöhnlicher Weise erkalten, so besaßen sie wieder ihre ursprüngliche Länge. Auch durch Dichtemessungen im Pyknometer konnte der dem Längenunterschied entsprechende Dichteunterschied von etwa $4,7\%$ festgestellt werden. Pulverte man das Material nach dem Abschrecken zwecks Dichteuntersuchung, so erhielt man die Dichte der kaltstabilen Form, d. h. durch das Pulvern war die Rückwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur eingetreten.

Was den Ausdehnungskoeffizienten selbst anbelangt, so ist besonders der starke Unterschied in dem Verhalten der beiden Formen bemerkenswert. Der Ausdehnungskoeffizient der heißstabilen Form ist bedeutend größer als derjenige der kaltstabilen. Zwischen 300 und 600° zeigt die Kurve eine Unregelmäßigkeit, die außerhalb der Meßfehler liegt, und für die eine Erklärung noch nicht möglich ist. Außer einer Röhre aus gebranntem und etwa $2\frac{1}{2}\%$ Fremdoxyde enthaltendem ZrO_2 wurde auch ein Stab aus geschmolzenem reinem ZrO_2 untersucht. Ein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten der beiden Materialsorten konnte nicht beobachtet werden, ein Ergebnis, wie es sich auch bei dem Vergleich zwischen gebrannter und subli-

mierter Magnesia zeigte. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis findet WILLI M. COHN¹⁾ eine außerordentlich starke Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von der Brenntemperatur. Er gibt folgende Werte für ZrO_2 mit 1—3% Fremdoxyden an:

Brenntemperatur:	Temperatur:	Ausdehnungskoeffizient:
2100°	20—40°	$8,0 \cdot 10^{-6}$
2100	20—200	$8,7 \cdot 10^{-6}$
1250	20—40	$3,85 \cdot 10^{-6}$
1250	20—200	$3,90 \cdot 10^{-6}$

Dagegen stimmen unsere Messungen mit den Resultaten von GEORG E. MERITT²⁾ weitgehend überein, welcher reines ZrO_2 und solches mit wenigen Prozenten Fremdoxyden versehenes untersuchte.

¹⁾ WILLI M. COHN, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 9, 16—18.

²⁾ GEORG E. MERITT, Trans. Amer. Elektr. Soc. 50, 9 Seiten separat.

Frankfurt a. M., Physikalisch-chemisches Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1930.

Der Einfluß der Temperatur, auf welche flüssiges Aluminium vor seiner Kristallisation erhitzt wurde, auf die Zahl seiner Kristallite.

VON G. TAMMANN UND K. RÖTH.

Mit einer Figur im Text.

Eine Abnahme der Keimbildung mit wachsender Überhitzung vor dem Gießen ist für Kupfer von E. SIEBE¹⁾ und für Aluminium von E. SCHEIL²⁾ gefunden worden.

Der Grund hierfür kann gesucht werden entweder im Einfluß des sich lösenden Tiegelmaterials auf die Keimzahl, oder in einem Einfluß der Erhitzungstemperatur auf den Zustand der Schmelze.

Die Keimbildung kann auf zwei Hauptvorgänge zurückgeführt werden, das Anisotropwerden der Moleküle und das Eintreten dieser anisotrop gewordenen Moleküle in ihr Raumgitter. Die anisotropen Moleküle brauchen beim Verlassen des Gitters noch nicht sofort diesen Zustand zu verlieren. Es können auch die anisotropen Moleküle langsam in der Schmelze in isotrope übergehen; mit wachsender Temperatur wird dieser Übergang sich schneller vollziehen. Je mehr anisotrope Moleküle die Schmelze enthält, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung eines Kristallisationszentrums. Die Keimzählungen in Schmelzen leicht schmelzbarer Stoffe, wie Piperonal, 4-Br-1,3-Dinitrobenzol und Betol ergaben in der Tat, daß mit wachsender Temperatur, auf welche die Schmelze vor ihrer Unterkühlung erhitzt worden war, die Zahl der Kristallisationszentren (Keime) stark abnimmt.³⁾

Zur Entscheidung der bezeichneten beiden Eventualitäten, wurden am Aluminium Versuche angestellt. Es war zu entscheiden

1. ob die Zeit des Erhitzens der Schmelze vor ihrer Kristallisation auf die Zahl der Kristallite (die gleich der Zahl der Keime ist) von Einfluß ist,

¹⁾ E. SIEBE u. P. KATTERBACH, Z. f. Metallkunde 19 (1927), 179.

²⁾ E. SCHEIL, Z. f. Metallkunde 21 (1929), 122.

³⁾ G. TAMMANN u. P. OTHMER, Z. anorg. Chem. 91 (1915), 207.

2. ob das Tiegelmaterial, in dem das Aluminium geschmolzen wurde, die Keimzahl beeinflußt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: 14 g Aluminium wurden in Röhrentiegeln aus verschiedenen Materialien, die in der folgenden Tabelle angeführt sind, schnell erhitzt, und bestimmte Zeiten lang bei diesen Temperaturen gehalten. Darauf wurden die Röhrentiegel aus dem elektrischen Ofen entfernt und an der Luft abgekühlt. Nach der Abkühlung wurde der Aluminiumzylinder in vier Teile zerschnitten, und auf den Schnittflächen von 1,54 cm² a, b und c (vgl. Fig. 1) die Kristallite gezählt. Diese Zahlen sind in der folgenden Tabelle für die drei Schliffflächen a, b und c, für die Erhitzungstemperaturen 700° und 900° und die Erhitzungsdauern 1 Min. und 10 Min. angegeben.

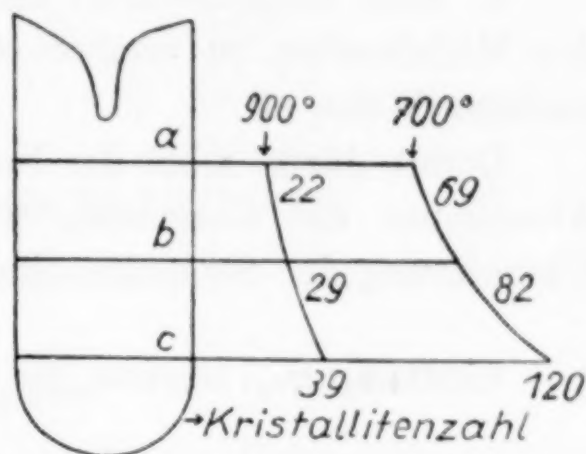


Fig. 1.

Tiegelmaterial	a				b				c			
	700°		900°		700°		900°		700°		900°	
	1 Min.	10 Min.	1 Min.	10 Min.	1 Min.	10 Min.	1 Min.	10 Min.	1 Min.	10 Min.	1 Min.	10 Min.
Magnesia	65	68	32	17	84	75	37	21	180	112	40	25
	69		31		80		35		199		38	
Kohle	93		25		86		35		95		31	
	76		22		90		27		86		30	
Graphit	68	62	18	19	80	78	27	29	120	103	35	40
	63		21		70		22		138		30	
Porzellan	81	73	19	30	89	82	21	47	170	122	37	66
	90		24		93		25		158		33	
Pythagorasmasse	54		14		87		14		108		31	
	64		17		14		16		99		30	
Quarzgut	68		12		92		11		104		28	
	64		21		78		26		97		34	
Mittel	71	67	21	22	85	78	25	32	128	112	33	44
	±9	±4	±5	±5	±6	±2	±7	10	±33	±6	±3	±15
	69		22		82		29		120		39	

1. Von der Erhitzungszeit 1 oder 10 Min. hängt die Zahl der Kristallite nicht ab.

2. Sie wächst aber in recht beträchtlichem Maße mit der Tiefe im Schmelztiegel. Auf der Schlifffläche c ist die Zahl fast doppelt so groß als auf der Fläche a.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß während der Abkühlung, bei der die peripheren Teile der Schmelze sinken und die zentralen steigen, noch nicht vollständig ausgewachsene Kristallite, die ja schwerer sind als die Schmelze, sich absetzen.

3. Vom Tiegelmaterial hängt, wie aus den Abweichungen von den Mittelwerten zu ersehen ist, die Kristallitenzahl nicht in regelmäßiger Weise ab.

Damit dürfte wohl der Nachweis erbracht sein, daß auch beim Aluminium die Keimzahl, wie beim Piperonal mit wachsender Überhitzung der Schmelze abnimmt.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1930.

Register für die Bände 187—189.

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin.)

Autorenregister.

- Andrejewsky, I. A., 1930, 189, 137. Derivate des Platotetramminchlorids (m. N. S. Kurnakow).
- Antelmann, Heinz, 1930, 187, 385. Pyroarsensäure und Pyroarsenate (m. A. Rosenheim).
- Antropoff, A. von, 1930, 187, 405. Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid (m. E. Falk).
- Askenasy, Paul, 1930, 189, 1. Erzeugung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat (m. R. Rose).
- 1930, 189, 10. Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus Bariumperoxyd mittels Kohlensäure (m. R. Rose).
- 1930, 189, 305. Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten (m. F. Nessler).
- Balandin, A., 1930, 187, 398. Eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure.
- 1930, 189, 258. Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung (m. E. Schröer).
- Benrath, Alfred, 1930, 189, 72. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. II. (m. H. Benrath u. H. Wazelle).
- 1930, 189, 82. Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. II.
- Benrath, H., 1930, 189, 72. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. II. (m. A. Benrath u. H. Wazelle).
- Berg, R., 1930, 189, 101. Selenige Säure als neues spezifisches Reagens zur Bestimmung und Trennung für Wismut und Titan (m. M. Teitelbaum).
- Blasberg, Karl, 1930, 188, 344. Über die Ammoniakverbindungen des Quecksilbers (m. E. Weitz, E. Wernicke).
- Bobtelsky, M., 1930, 189, 196. Chlorgewinnung aus konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von komplexen Katalysatoren.
- 1930, 189, 234. Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumnitrit und Jodkalium in essigsaurer Lösung in Gegenwart sowie in Abwesenheit von Zusätzen (m. D. Kaplan).
- Boer, J. H. de, 1930, 187, 177. Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. II. Zirkonium (m. J. D. Fast).
- 1930, 187, 190. Reindarstellung der Hafniumsalze (m. J. Broos).
- 1930, 187, 193. Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. III. Hafnium (m. J. D. Fast).

- Broos, J., 1930, 187, 190. Reindarstellung der Hafniumsalze (m. J. H. de Boer).
- Bruehhaus, E., 1930, 189, 53. Reaktionen zwischen gelösten Stoffen bzw. Flüssigkeiten und Gasen bei gleichzeitiger Belichtung mit kurzwelligen Strahlen. I. (m. F. Krauss).
- 1930, 189, 64. Herstellung von Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums (m. F. Krauss).
- Busch, Franz, 1930, 187, 165. Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. II. (m. G. Jander).
- Cocosinschi, Al. St., 1930, 189, 283. Beiträge zur Kenntnis der Manganite, Manganate und Permanganate.
- Crone, W., 1930, 187, 289. Zur Rekristallisation der Metalle (m. G. Tammann).
- Danneel, H., 1930, 188, 15. Das System Tricalciumphosphat und Wasser (m. K. W. Fröhlich).
- Dede, L., 1930, 188, 325. Quecksilber- und Wismutverbindungen des 8-Oxychinolins (m. W. Hessler).
- Eucken, A., 1930, 188, 152. Die spezifische Wärme einiger Metalle und Metalllegierungen bei tiefen Temperaturen (m. H. Werth).
- Falk, E., 1930, 187, 405. Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid (m. A. v. Antropoff).
- Faltis, Franz, 1930, 187, 369. Borwasserstoffe und Triphenylbor-Natrium.
- Fast, J. D., 1930, 187, 177. Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. II. Zirkonium (m. J. H. de Boer).
- 1930, 187, 193. Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. III. Hafnium (m. J. H. de Boer).
- Foerster, F., 1930, 188, 90. Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Arsensäurelösungen (m. G. Pressprich u. W. Reuss).
- Fraenkel, W., 1930, 189, 145. Umwandlungen im festen Zustand bei Silber-Cadmiumlegierungen (m. A. Wolf).
- Fricke, R., 1930, 188, 127; 189, 144. Bequeme und zuverlässige Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd (m. K. Meyring).
- 1930, 188, 357. Über das dielektrische Verhalten von Oxydhydraten (m. L. Havestadt).
- Fröhlich, K. W., 1930, 188, 15. Das System Tricalciumphosphat und Wasser (m. H. Danneel).
- Gerassimow, I., 1930, 187, 321. Das Gleichgewicht im quaternären System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.
- Glocker, R., 1930, 188, 232. Herstellung von Metalleinkristallen bestimmter Orientierung (m. L. Graf).
- Gluud, W., 1930, 188, 37. Oxydation von Rhodanwasserstoff und Rhodan ammonium zu Blausäure mit Hilfe des Luftsauerstoffs (m. K. Keller, W. Klempt).
- Gotta, A., 1930, 187, 155. Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II. (m. A. Sieverts u. S. Halberstadt).
- Graf, L., 1930, 188, 232. Herstellung von Metalleinkristallen bestimmter Orientierung.
- Grau, R., 1930, 188, 173. Zur physikalischen Chemie des Schwefelsäureanhydrids (m. W. A. Roth).
- 1930, 188, 186. Verdünnungswärme der Schwefelsäure (m. W. A. Roth).
- Grube, G., 1930, 188, 274. Oberflächenveredlung der Metalle durch Diffusion. IV. Diffusion von Molybdän und Eisen im festen Zustande (m. F. Lieberwirth).
- Gupta, Sailes Chandra Sen, 1930, 187, 33. Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin (m. P. Ch. Ray).

- Halberstadt, S., 1930, 187, 155. Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II. (m. A. Sieverts u. A. Gotta).
- Hantzsch, A., 1930, 187, 241. Konstitution der Platintetramminsalze (m. F. Rosenblatt).
- Haschimoto, U., 1930, 188, 114. Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Wismut-Tellur (m. F. Körber).
- Havestadt, L., 1930, 188, 357. Über das dielektrische Verhalten von Oxydhydraten (m. R. Fricke).
- Henglein, F. A., 1930, 188, 138. Bildung von Jodaten aus Jodiden durch molekularen Sauerstoff (m. L. Teichmann).
- Herrmann, Z., 1930, 187, 231. Struktur des Strontiumchlorid-Hexahydrats.
- Herz, W., 1930, 187, 379. Die Temperaturkoeffizienten von Dichte und innerer Reibung.
- 1930, 187, 382. Lösungsvolume und Ionenradien von Alkalihaloiden.
- Hessler, W., 1930, 188, 325. Quecksilber- und Wismutverbindungen des 8-Oxychinolins (m. L. Dede).
- Heukeshoven, Wilhelm, 1930, 187, 60. Amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. IX. Beziehungen von Meta-Wolframaten zu den Para- und Mono-Wolframaten (m. G. Jander).
- Hevesy, G. v., 1930, 187, 266. Subhaloide der Homologen des Quecksilbers (m. E. Löwenstein).
- Heymann, Erich, 1930, 187, 97. Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle (m. K. Salomon u. R. Kieffer).
- Hinnüber, J., 1930, 188, 309. Carbidausscheidung beim Glühen von nicht-rostendem, unmagnetischen Chromnickelstahl (m. B. Strauss u. H. Schottky).
- Hönig v. Hönigsberg, Fritz, 1930, 189, 215. Möglichkeit der Darstellung einer Funktion von vier Veränderlichen, mit praktischer Anwendung auf Vierstoff-Zustandsdiagramme.
- Hoffmann, J., 1930, 189, 91. Konstitution der Ultramarine.
- Holzmann, H., 1930, 189, 367. Eine neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen und ihre Anwendung zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien (m. R. Thilenius).
- Hüttig, Gustav F., 1930, 187, 1. Das System Aluminiumoxyd-Wasser (m. O. Kostelitz).
- 1930, 187, 16. Das System Kobalt(II)oxyd-Wasser (m. R. Kassler).
- 1930, 187, 24. Katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts (m. R. Kassler).
- 1930, 189, 183. Das System Nickel(II)oxyd-Wasser (m. A. Peter).
- 1930, 189, 190. Das System Nickel(III)oxyd-Wasser (m. A. Peter).
- Hutschenreuter, Rudolf, 1930, 188, 1. Organische Katalysatoren. IV. Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure und Brenztraubensäure.
- Jänecke, Ernst, 1930, 188, 72. Das System $\text{NaOH-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.
- Jander, Gerhardt, 1930, 187, 60. Amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. IX. Beziehungen von Meta-wolframaten zu Para- und Monowolframaten (m. W. Heukeshoven).
- 1930, 187, 165. Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. II. (m. F. Busch).
- Johansson, C. H., 1930, 187, 334. Bemerkungen über das System Cu-Zn.
- Kaplan, D., 1930, 189, 234. Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumnitrit und Jodkalium in essigsaurer Lösung in Gegenwart sowie in Abwesenheit von Zusätzen (m. M. Bobtelsky).
- Karaoglanov, Z., 1930, 187, 273. Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen (m. D. Tschawdarov).

- Kassler, Robert, 1930, 187, 16. Das System Kobalt(II)oxyd-Wasser (m. G. F. Hüttig).
- 1930, 187, 24. Katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts (m. G. F. Hüttig).
- Keller, K., 1930, 188, 37. Oxydation von Rhodanwasserstoff und Rhodan ammonium zu Blausäure mit Hilfe des Luftsauerstoffes (m. W. Glud u. W. Klempt).
- Kieffer, R., 1930, 187, 97. Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle (m. E. Heymann u. K. Salomon).
- Klemm, Wilhelm, 1930, 187, 29. Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. IV. Zur Systematik der seltenen Erden.
- Klempt, W., 1930, 188, 37. Oxydation von Rhodanwasserstoff und Rhodan ammonium zu Blausäure mit Hilfe des Luftsauerstoffes (m. W. Glud u. K. Keller).
- Köppen, R., 1930, 189, 113. Ferrioxhydrohydrate definierter Zusammensetzung (m. P. A. Thiessen).
- Körber, F., 1930, 188, 114. Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Wismut-Tellur (m. U. Haschimoto).
- Koerner, O., 1930, 189, 168. Höhere und niedrigere Kieselsäuren definierter Zusammensetzung (m. P. A. Thiessen).
- 1930, 189, 174. Kieselsäuren definierter Zusammensetzung (m. P. A. Thiessen).
- Kogert, Herbert, 1930, 188, 60. Elektrometrische Analyse der Nitriersäure (m. E. Müller).
- Kostelitz, Oskar, 1930, 187, 1. Das System Aluminiumoxyd-Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Krauss, F., 1930, 188, 259. Hydrate des Calciumcarbonats (m. W. Schriever).
- 1930, 189, 53. Reaktionen zwischen gelösten Stoffen bzw. Flüssigkeiten und Gasen bei gleichzeitiger Belichtung mit kurzwelligen Strahlen. I. (m. E. Bruchhaus).
- 1930, 189, 64. Herstellung von Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums (m. E. Bruchhaus).
- Kruyt, H. R., 1930, 188, 200. Einfluß hydratisierter Kolloide auf die Gefrierpunktserniedrigung (m. K. C. Winkler).
- Kurnakow, N. S., 1930, 189, 137. Derivate des Platetetramminchlorids (m. J. A. Andrejewsky).
- Langenbeck, Wolfgang, 1930, 188, 1. Organische Katalysatoren. IV. Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure und Brenztraubensäure (m. R. Hut-schenreuter).
- Leroux, J. A. A., 1930, 188, 205. Verhalten von Silber und Silber-Kupferlegierungen beim Glühen in Sauerstoff und Luft (m. E. Raub).
- Ley, H., 1930, 188, 240. Lichtabsorption und Konstitution von Komplexsalzen. II. Innere Komplexsalze von Kupfer mit aliphatischen Aminosäuren (m. F. Vanheiden).
- Lieberwirth, F., 1930, 188, 274. Oberflächenveredlung der Metalle durch Diffusion. IV. Diffusion von Molybdän und Eisen im festen Zustande (m. G. Grube).
- Liempt, J. A. M. van, 1930, 189, 287. Dampfdruckkurven und die Berechnung der van der Waals'schen Größe a bei Metallen und Salzen. Bemerkungen zur Arbeit von R. Lorenz und W. Herz.
- Löwenstein, E., 1930, 187, 266. Subhaloide der Homologen des Quecksilbers (m. G. v. Hevesy).
- Lomakin, B. A., 1930, 187, 75. Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer.
- Lorenz, R., 1930, 187, 129. Gleichgewicht von Thallium und Blei und Thallium(1)-chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß (m. H. Schmitt).

- Luber, Anton, 1930, 187, 209. Dissoziation der Kohlensäure und ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck (m. E. Müller).
- Martini, Hans, 1930, 188, 32. Borwasserstoff-Darstellung (m. A. Stock u. E. Wiberg).
- Meyring, K., 1930, 188, 127; 189, 144. Bequeme und zuverlässige Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd (m. R. Fricke).
- Müller, Erich, 1930, 188, 60. Elektrometrische Analyse der Nitriersäure (m. H. Kogert).
- Müller, Ernst, 1930, 187, 209. Dissoziation der Kohlensäure und ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck (m. A. Luber).
- Müller, Heinz, 1930, 189, 241. Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. I. (m. A. Sieverts).
- Mukherjee, Purna Chandra, 1930, 187, 121. Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen (m. P. Ch. Rây).
- Nessler, Friedrich, 1930, 189, 305. Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten (m. P. Askenasy).
- Olsson, Filip, 1930, 187, 112. Komplexe Uranylfluoride.
- 1930, 187, 313. Ein neuer Typus von Fluoriden des 3-wertigen Mangans.
- Oppenheimer, Franz, 1930, 189, 297. Pyrochemische Daniellketten mit scharfer Zone.
- Ott, Erwin, 1930, 188, 47. Racemat des Isohydrobenzoin und seine Spaltung in optische Antipoden durch spontane Kristallisation.
- Peter, Alfred, 1930, 189, 183. Das System Nickel(II)oxyd-Wasser (m. G. F. Hüttig).
- 1930, 189, 190. Das System Nickel(III)oxyd-Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Phragmén, G., 1930, 187, 401. Das System Chrom-Kohlenstoff (m. A. Westgren).
- Pressprich, G., 1930, 188, 90. Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Arsensäurelösungen (m. F. Foerster u. W. Reuss).
- Raikow, P. N., 1930, 189, 36. Theorie über den Mechanismus der Reaktionen bei den Autoxydationsprozessen und über die Bildung des Wasserstoffdioxyds (H_2O_2) und seine Rolle bei den Autoxydationsvorgängen.
- Raub, E., 1930, 188, 205. Verhalten von Silber und Silber-Kupferlegierungen beim Glühen in Sauerstoff und Luft (m. J. A. A. Leroux).
- Rây, Prafulla Chandra, 1930, 187, 33. Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin (m. S. Ch. S. Gupta).
- 1930, 187, 121. Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen (m. P. Ch. Mukherjee).
- Reinicke, Richard, 1930, 187, 49. Über die molekulare Urgestalt des Wassertropfens und ihre Beziehungen zur Werner'schen Koordinationslehre im allgemeinen sowie zur Kristallwasserstruktur im besonderen.
- Reuss, W., 1930, 188, 90. Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Arsensäurelösungen (m. F. Foerster u. H. Pressprich).
- Röth, K., 1930, 189, 388. Einfluß der Temperatur, auf welche flüssiges Aluminium vor seiner Kristallisation erhitzt wurde, auf die Zahl seiner Kristallite (m. G. Tammann).
- Rose, Rudolf, 1930, 189, 1. Erzeugung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat (m. P. Askenasy).
- 1930, 189, 10. Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus Bariumperoxyd mittels Kohlensäure (m. P. Askenasy).
- Rosenblatt, F., 1930, 187, 241. Konstitution der Platintetramminsalze (m. A. Hantzsch).
- Rosenheim, Arthur, 1930, 187, 385. Pyroarsensäure und Pyroarsenate (m. H. Antelmann).

- Roth, W. A., 1930, 188, 173. Zur physikalischen Chemie des Schwefelsäureanhydrids (m. R. Grau).
- 1930, 188, 186. Verdünnungswärme der Schwefelsäure (m. R. Grau).
- Salomon, Kurt, 1930, 187, 97. Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle (m. E. Heymann, R. Kieffer).
- Sauerwald, F., 1930, 187, 404. Mitteilung zu den Bemerkungen der Herren A. Westgren und G. Phragmén betr. die Abhandlung über das System Chrom-Kohlenstoff.
- Schaum, K., 1930, 188, 52. Begünstigung der Kristallbildung durch elektrische Einwirkungen (m. E. A. Scheidt).
- Scheidt, E. A., 1930, 188, 52. Begünstigung der Kristallbildung durch elektrische Einwirkungen (m. K. Schaum).
- Scheil, Erich, 1930, 188, 290. Betrachtungen über das Dreistoffsystem Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff auf Grund der Messungen von R. Schenck (m. E. H. Schulz).
- Schischkin, N., 1930, 189, 289. Wasserfreie Aluminiumalaune.
- Schischokin, W., 1930, 189, 263. Härte und Fließdruck der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.
- Schmitt, H., 1930, 187, 129. Gleichgewicht von Thallium und Blei mit Thallium(I)-chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß (m. R. Lorenz).
- Schottky, H., 1930, 188, 309. Carbidausscheidung beim Glühen von nichtrostendem unmagnetischem Chromnickelstahl (m. B. Strauss u. J. Hinnüber).
- Schriever, W., 1930, 188, 259. Hydrate des Calciumcarbonats (m. F. Krauss).
- Schröer, Erich, 1930, 189, 258. Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung (m. A. Balandin).
- Schulz, Ernst Hermann, 1930, 188, 290. Betrachtungen über das Dreistoffsystem Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff auf Grund der Messungen von R. Schenck (m. E. Scheil).
- Sharma, B. S., 1930, 187, 237. Oxydation und Photooxydation von Alkali- und Ammoniumrhodanid.
- Sieverts, A., 1930, 187, 155. Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II. (m. A. Gotta u. S. Halberstadt).
- 1930, 189, 241. Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. I. (m. H. Müller).
- Someya, Kin'ichi, 1930, 187, 337. Potentiometrische Reduktometrie. I. Bestimmung von Selen, Tellur und Gold.
- Spitzin, Victor, 1930, 189, 337. Chlorieren von Oxyden und ihren Gemischen mit Kohlenstoff.
- Stock, Alfred, 1930, 188, 32. Borwasserstoff-Darstellung (m. E. Wiberg u. H. Martini).
- Strauss, B., 1930, 188, 309. Carbidausscheidung beim Glühen von nichtrostendem unmagnetischem Chromnickelstahl (m. H. Schottky u. J. Hinnüber).
- Tammann, G., 1930, 187, 289. Zur Rekristallisation der Metalle (m. W. Crone).
- 1930, 188, 396. Palladium-Wasserstoff und Chrom-Stickstoff.
- 1930, 189, 388. Einfluß der Temperatur, auf welche flüssiges Aluminium vor seiner Kristallisation erhitzt wurde, auf die Zahl seiner Kristallite (m. K. Röth).
- Teichmann, L., 1930, 188, 138. Bildung von Jodaten aus Jodiden durch molekularen Sauerstoff (m. F. A. Henglein).
- Teitelbaum, M., 1930, 189, 101. Selenige Säure als neues spezifisches Reagens zur Bestimmung und Trennung für Wismut und Titan (m. R. Berg).
- Thiessen, P. A., 1930, 189, 113. Ferrioxhydrohydrate definierter Zusammensetzung (m. R. Köppen).
- 1930, 189, 168. Höhere und niedrigere Kieselsäuren definierter Zusammensetzung (m. O. Koerner).
- 1930, 189, 174. Kieselsäuren definierter Zusammensetzung (m. O. Koerner).
- Thilenius, R., 1930, 189, 367. Eine neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen und ihre Anwendung zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien (m. H. Holzmann).

- Tschawdarov, D., 1930, 187, 273. Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen (m. Z. Karaoglanov).
- Vanheiden, F., 1930, 188, 240. Lichtabsorption und Konstitution von Komplexsalzen. II. Innere Komplexsalze von Kupfer mit aliphatischen Aminosäuren (m. H. Ley).
- Wazelle, H., 1930, 189, 72. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. II. (m. A. u. H. Benrath).
- Weitz, Ernst, 1930, 188, 344. Über die Ammoniakverbindungen des Quecksilbers (m. K. Blasberg u. E. Wernicke).
- Wernicke, Erich, 1930, 188, 344. Über die Ammoniakverbindungen des Quecksilbers (m. E. Weitz u. K. Blasberg).
- Werth, H., 1930, 188, 152. Die spezifische Wärme einiger Metalle und Metalllegierungen bei tiefen Temperaturen (m. A. Eucken).
- Westgren, A., 1930, 187, 401. Das System Chrom-Kohlenstoff (m. G. Phragmén).
- Wiberg, Egon, 1930, 187, 362. Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen.
- 1930, 188, 32. Borwasserstoff-Darstellung (m. A. Stock u. H. Martini).
- Wildt, Rupert, 1930, 187, 127. Bemerkung über die Polymerisationsenergie des Wassers.
- Winkler, K. C., 1930, 188, 200. Einfluß hydratisierter Kolloide auf die Gefrierpunktserniedrigung (m. H. R. Kruyt).
- Wolf, A., 1930, 189, 145. Umwandlungen im festen Zustand bei Silber-Cadmiumlegierungen (m. W. Fraenkel).
- Wretblad, Erik P., 1930, 189, 329. Röntgenographische Untersuchung der Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$.
- Wüst, F., 1930, 188, 143. Das Ausmaß der Kohlenoxydzersetzung im Eisenhochofen.

Register der Laboratorien.

- Aachen**, Technische Hochschule, Anorganisches Laboratorium, 1930, 189, 72. A. Benrath, H. Benrath, H. Wazelle: Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. II.
- — — 1930, 189, 82. A. Benrath: Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten. II.
- Berlin**, Universität, Physikalisch-chemisches Institut, 1930, 187, 398. A. Balandin: Eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure.
- — — 1930, 189, 258. E. Schröer, A. Balandin: Leuchtreaktionen der Zinnhalogenide und ihre analytische Verwendung.
- Berlin N.**, Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, 1930, 187, 385. A. Rosenheim, H. Antelmann: Pyroarsensäure und Pyroarsenate.
- Bonn**, 1930, 187, 127. R. Wildt: Bemerkung über die Polymerisationsenergie des Wassers.
- Bonn a. Rh.**, Rheinische Friedrich Wilhelm-Universität, Chemisches Institut, Physikalisch-chemische Abteilung, 1930, 187, 405. A. v. Antropoff, E. Falk: Der Schmelzpunkt des Calciums und das System Calcium-Calciumnitrid.
- Braunschweig**, Technische Hochschule, Chemisches Institut, 1930, 188, 259. F. Krauss, W. Schriever: Hydrate des Calciumcarbonats.
- — — 1930, 189, 53. F. Krauss, E. Bruchhaus: Reaktionen zwischen gelösten Stoffen bzw. Flüssigkeiten und Gasen bei gleichzeitiger Belichtung mit kurzwelligen Strahlen. I.
- — — 1930, 189, 64. F. Krauss, E. Bruchhaus: Herstellung von Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums.
- Braunschweig**, Technische Hochschule, Institut für physikalische und Elektrochemie, 1930, 188, 173. W. Grau, W. A. Roth: Zur physikalischen Chemie des Schwefelsäureanhydrids.
- — — 1930, 188, 186. R. Grau, W. A. Roth: Verdünnungswärme der Schwefelsäure.
- Breslau**, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde, 1930, 187, 404. F. Sauerwald: Mitteilung zu den Bemerkungen der Herren A. Westgren und G. Phragmén betr. die Abhandlung über das System Chrom-Kohlenstoff.
- Breslau**, Technische Hochschule, Physikalisch-chemisches Institut, 1930, 188, 152. A. Eucken, H. Werth: Die spezifische Wärme einiger Metalle und Metallegierungen bei tiefen Temperaturen.
- Breslau**, Universität, Chemisches Laboratorium, Physikalisch-chemische Abteilung, 1930, 187, 379. W. Herz: Die Temperaturkoeffizienten von Dichte und innerer Reibung.
- — — 1930, 187, 382. W. Herz: Lösungsvolume und Ionenradien von Alkalihaloiden.
- Calcutta (Indien)**, University College of Science and Technology, 1930, 187, 33. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta: Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin.
- — — 1930, 187, 121. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee: Komplexverbindungen der Chloroferrisäure mit organischen Schwefelverbindungen.
- Cernauti**, Universität, Anorganisch-chemisches Institut, 1930, 189, 283. Al. St. Cocosinschi: Beiträge zur Kenntnis der Manganite, Manganate und Permanganate.

- Dortmund**, Vereinigte Stahlwerke A.-G., Forschungsinstitut, 1930, 188, 290. E. Scheil, E. H. Schulz: Betrachtungen über das Dreistoffsystem Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff auf Grund der Messungen von R. Schenck.
- Dortmund-Eving**, Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Laboratorium, 1930, 188, 37. W. Glud, K. Keller, W. Klempt: Oxydation von Rhodanwasserstoff und Rhodanammonium zu Blausäure mit Hilfe des Luft-sauerstoffs.
- Dresden**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Laboratorium, 1930, 188, 90. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss: Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Arsensäurelösungen.
- Dresden**, Technische Hochschule, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, 1930, 188, 60. E. Müller, H. Kogert: Elektrometrische Analyse der Nitriersäure.
- Düsseldorf**, 1930, 188, 143. F. Wüst: Das Ausmaß der Kohlenoxydzerersetzung im Eisenhochofen.
- Düsseldorf**, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, 1930, 188, 114. F. Körber, U. Haschimoto: Das Zweistoffsystem Wismut-Tellur.
- Eindhoven**, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Laboratorium, 1930, 187, 177. J. H. de Boer, J. D. Fast: Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. II. Zirkonium.
- — — 1930, 187, 190. J. H. de Boer, J. Broos: Reindarstellung der Hafniumsalze.
- — — 1930, 187, 193. J. H. de Boer, J. D. Fast: Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe. III. Hafnium.
- Eindhoven (Holland)**, 1930, 189, 287. J. A. M. van Liempt: Dampfdruckkurven und die Berechnung der van der Waalsschen Größe a bei Metallen und Salzen. Bemerkungen zur Arbeit von R. Lorenz und W. Herz.
- Essen**, Fr. Krupp-A.-G., Gußstahlfabrik, 1930, 188, 309. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber: Carbidausscheidung beim Glühen von nicht-rostendem, unmagnetischem Chromnickelstahl.
- Frankfurt a. M.**, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Physikalisch-chemisches Laboratorium, 1930, 189, 367. R. Thilenius, H. Holzmann: Eine neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung kleinster Längenänderungen und ihre Anwendung zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern und keramischen Materialien.
- Frankfurt a. M.**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1930, 187, 97. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer: Reduktion von gelösten Schwermetallsalzen durch Kohle.
- — — 1930, 187, 129. R. Lorenz, H. Schmitt: Gleichgewicht von Thallium und Blei mit Thallium(I)-chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß.
- — — 1930, 189, 145. W. Fraenkel, A. Wolf: Umwandlungen im festen Zustande bei Silber-Cadmiumlegierungen.
- — — 1930, 189, 297. Franz Oppenheimer: Pyrochemische Daniellketten mit scharfer Zone.
- Freiburg i. Br.**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1930, 187, 266. G. v. Hevesy, E. Löwenstein: Subhaloide der Homologen des Quecksilbers.
- Gießen**, Universität, Chemisches Institut, 1930, 188, 344. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke: Über die Ammoniakverbindungen des Quecksilbers.
- Gießen**, Universität, Physikalisch-chemisches Institut, 1930, 188, 52. K. Schaum, E. A. Scheidt: Begünstigung der Kristallbildung durch elektrische Einwirkungen.
- Göttingen**, Universität, Allgemeines chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, 1930, 187, 60. G. Jander, W. Heukeshoven: Amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. IX. Beziehungen von Metawolframaten zu den Para- und Monowolframaten.
- — — 1930, 187, 165. G. Jander, F. Busch: Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. II.

- Göttingen, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1930, 189, 113.
 P. A. Thiessen, R. Köppen: Ferrioxhydroxyhydrate definierter Zusammensetzung.
 — — — 1930, 189, 168. P. A. Thiessen, O. Koerner: Höhere und niedrigere Kieselsäuren definierter Zusammensetzung.
 — — — 1930, 189, 174. P. A. Thiessen, O. Koerner: Kieselsäuren definierter Zusammensetzung.
- Göttingen, Universität, Physikalisch-chemisches Institut, 1930, 187, 289. G. Tammann, W. Crone: Zur Rekristallisation der Metalle.
 — — — 1930, 188, 396. G. Tammann: Palladium-Wasserstoff und Chrom-Stickstoff.
 — — — 1930, 189, 388. G. Tammann, K. Röth: Einfluß der Temperatur, auf welche flüssiges Aluminium vor seiner Kristallisation erhitzt wurde, auf die Zahl seiner Kristallite.
- Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie, 1930, 187, 29. W. Klemm: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. IV. Zur Systematik der seltenen Erden.
- Heidelberg, Universität, Chemisches Institut, 1930, 187, 209. E. Müller, A. Luber: Dissoziation der Kohlensäure und ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck.
- Jena, Universität, Chemisches Institut, 1930, 187, 155. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt: Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II.
 — — — 1930, 189, 241. A. Sieverts, H. Müller: Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I.
- Jerusalem, Hebräische Universität, Institut für anorganische Chemie, 1930, 189, 196. M. Bobtelsky: Chlorgewinnung aus konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von komplexen Katalysatoren.
 — — — 1930, 189, 234. M. Bobtelsky, D. Kaplan: Reaktionsgeschwindigkeit von Natriumnitrit und Jodkalium in essigsaurer Lösung in Gegenwart sowie in Abwesenheit von Zusätzen.
- Karlsruhe, Technische Hochschule, Chemisches Institut, 1930, 187, 362. E. Wiberg: Strukturprinzipien der Borwasserstoffverbindungen.
 — — — 1930, 188, 32. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini: Borwasserstoff-Darstellung.
- Karlsruhe i. B., Technische Hochschule, Institut für Chemische Technik, 1930, 189, 1. P. Askenasy, R. Rose: Erzeugung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat.
 — — — 1930, 189, 10. P. Askenasy, R. Rode: Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus Bariumperoxyd mittels Kohlensäure.
 — — — 1930, 189, 305. P. Askenasy, F. Nessler: Herstellung und Verwendung von Kaliumphosphaten.
- Königsberg i. Pr., Universität, Chemisches Laboratorium, 1930, 189, 101. R. Berg, M. Teitelbaum: Selenige Säure als neues spezifisches Reagens zur Bestimmung und Trennung für Wismut und Titan.
- Krefeld, 1930, 189, 241. A. Sieverts, H. Müller: Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I.
- Lahore (Indien), Government College, Chemisches Laboratorium, 1930, 187, 237. B. S. Sharma: Oxydation und Photooxydation von Alkali- und Ammoniumrhodanid.
- Leipzig, Universität, Chemisches Laboratorium, 1930, 187, 241. A. Hantzsch, F. Rosenblatt: Konstitution der Platintetramminsalze.
- Leningrad, Akademie der Wissenschaften, Chemisches Institut, 1930, 189, 137. N. S. Kurnakow, I. A. Andrejewsky: Derivate des Platotetramminchlorids.
- Leningrad, Hauptkammer für Maße und Gewichte, Optisches Laboratorium, 1930, 187, 75. B. A. Lomakin: Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer.
- Leningrad, Polytechnisches Institut, Laboratorium für allgemeine Chemie, 1930, 189, 263. W. Schischokin: Härte und Fließdruck der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.

- Leoben, Montanistische Hochschule, 1930, 189, 215. F. Hönig v. Hönigsberg: Möglichkeit der Darstellung einer Funktion von vier Veränderlichen, mit praktischer Anwendung auf Vierstoff-Zustandsdiagramme.
- Leverkusen, I. G. Farbenindustrie, Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium, 1930, 188, 138. F. A. Henglein, L. Teichmann: Bildung von Jodaten aus Jodiden durch molekularen Sauerstoff.
- Moskau, Institut für angewandte Mineralogie und Nichteisenmetallurgie, Laboratorium für seltene Elemente, 1930, 189, 337. V. Spitzin: Chlorieren von Oxyden und ihren Gemischen mit Kohlenstoff.
- Moskau, I. Staatsuniversität, Laboratorium für anorganische Chemie, 1930, 187, 321. I. Gerassimow: Das Gleichgewicht im quaternären System $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$.
- München-Laim, 1930, 187, 49. R. Reinicke: Über die molekulare Urgestalt des Wassertropfens und ihre Beziehungen zur Werner'schen Koordinationslehre im allgemeinen sowie zur Kristallwasserstruktur im besonderen.
- Münster i. W., Universität, Chemisches Institut, 1930, 188, 1. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter: Organische Katalysatoren. IV. Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure und Brenztraubensäure.
- — — 1930, 188, 15. H. Danneel, K. W. Fröhlich: Über das System Tricalciumphosphat und Wasser.
- — — 1930, 188, 47. E. Ott: Racemat des Isohydrobenzoin und seine Spaltung in optische Antipoden durch spontane Kristallisation.
- — — 1930, 188, 127. R. Fricke, K. Meyring: Bequeme und zuverlässige Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd.
- — — 1930, 188, 240. H. Ley, F. Vanheiden: Lichtabsorption und Konstitution von Komplexsalzen. II. Innere Komplexsalze von Kupfer.
- — — 1930, 188, 357. L. Havestadt, R. Fricke: Über das dielektrische Verhalten von Oxydhydraten.
- Nauheim, Staatliches Hessisches Institut für Quellenforschung, 1930, 188, 325. L. Dede, W. Hessler: Quecksilber- und Wismutverbindungen des 8-Oxychinolins.
- Oppau, I. G. Farbenindustrie, Forschungslaboratorium, 1930, 188, 72. E. Jänecke: Das System $\text{NaOH--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.
- Prag, Deutsche Technische Hochschule, Institut für anorganische und analytische Chemie, 1930, 187, 1. G. F. Hüttig, O. Kostelitz: Das System Aluminiumoxyd-Wasser.
- — — 1930, 187, 16. G. F. Hüttig, R. Kassler: Das System Kobalt(II)oxyd-Wasser.
- — — 1930, 187, 24. G. F. Hüttig, R. Kassler: Katalytische Wirksamkeit des aus verschiedenen Kobaltoxydhydraten hergestellten metallischen Kobalts.
- — — 1930, 187, 231. Z. Herrmann: Struktur des Strontiumchlorid-Hexahydrats.
- — — 1930, 189, 183. G. F. Hüttig, A. Peter: Das System Nickel(II)oxyd-Wasser.
- — — 1930, 189, 190. G. F. Hüttig, A. Peter: Das System Nickel(III)oxyd-Wasser.
- Saratov, Staatsuniversität, Laboratorium der quantitativen Analyse, 1930, 189, 289. N. Schischkin: Wasserfreie Aluminiumalaune.
- Schwäbisch-Gmünd, Forschungsinstitut für Edelmetalle, 1930, 188, 205. J. A. A. Leroux, E. Raub: Verhalten von Silber und Silber-Kupferlegierungen beim Glühen in Sauerstoff und Luft.
- Sendai (Japan), Tóhoku Imperial University, The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Laboratory of Chemical Analysis, 1930, 187, 337. K. Someya: Potentiometrische Reduktometrie. I. Bestimmung von Selen, Tellur und Gold.
- Sofia (Bulgarien), Universität, Chemisches Institut, 1930, 187, 273. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarow: Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen.
- — — 1930, 189, 36. P. N. Raikow: Theorie über den Mechanismus der Reaktionen bei den Autoxydationsprozessen und über die Bildung des Wasserstoffdioxyds (H_2O_2) und seine Rolle bei den Autoxydationsvorgängen.

- Stockholm, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, 1930, 187, 112. F. Olsson: Komplexe Uranylfluoride.
- — — 1930, 187, 313. F. Olsson: Ein neuer Typus von Fluoriden des 3-wertigen Mangans.
- Stockholm, Technische Hochschule, Physikalisches Institut, 1930, 187, 334. C. H. Johansson: Bemerkungen über das System Cu-Zn.
- Stockholm, Universität, Institut für allgemeine und anorganische Chemie, Metallographisches Institut, 1930, 187, 401. A. Westgren, G. Phragmén: Das System Chrom-Kohlenstoff.
- — — 1930, 189, 329. P. E. Wretblad: Röntgenographische Untersuchung der Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$.
- Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für organische und pharmazeutische Chemie, 1930, 188, 47. E. Ott: Racemat des Isohydrobenzoins und seine Spaltung in optische Antipoden durch spontane Kristallisation.
- Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie, 1930, 188, 274. F. Grube, F. Lieberwirth: Diffusion von Molybdän und Eisen im festen Zustande.
- Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, 1930, 188, 200. H. R. Kruyt, K. C. Winkler: Einfluß hydratisierter Kolloide auf die Gefrierpunktserniedrigung.
- Wien, Pharmazeutisch-chemisches Institut, 1930, 187, 369. F. Faltis: Borwasserstoffe und Triphenylbor-Natrium.
- Wien, Radium-Forschungsinstitut, 1930, 189, 91. J. Hoffmann: Konstitution der Ultramarine.
- Ohne Laboratorium, 1930, 188, 232. R. Glocker, L. Graf: Herstellung von Metalleinkristallen bestimmter Orientierung.
-

Sachregister.

A.

- Abbau, isobarer, v. Nickel-2-hydroxyd. G. F. Hüttig, A. Peter, 18, 183.
 — v. 2-Nickel-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 190.
 — v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 174.
 Abbau, isothermer, v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 168.
 Abkühlungsgeschwindigkeit v. Metallgüssen; Einfl. a. d. Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
 Abkühlungslinie v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — v. Calcium u. s. Gemischen m. Ca_3N_2 . A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
 Absorption d. Lichtes durch Komplexsalze v. Cu m. Aminosäuren. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 — s. auch Lichtabsorption.
 Acetophenon, Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
 Adsorption v. Fe^{++} durch Kohle. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.
 Äthylamin, Katalysator d. CO_2 -abspaltung a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
 4-Äthylammonium-1-pyrro-arsenat. A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
 Affinitätskonstante v. Kohlensäure i. Lsgg. unter CO_2 -druck. E. Müller, A. Luber, 187, 209.
 Alanin. Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
 Alkalimetallsalze. Katalysatoren d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
 Alterung v. 2-Aluminium-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
 — v. Metalloxydhydraten; Bez. z. Dielektrizitätskonst. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
 Aluminat v. Alkalimetallen; Fällg. v. Al_2O_3 durch CO_2 . R. Fricke, K. Meyring, 188, 127.
 Aluminium. Best. als Al_2O_3 durch Fällg. a. Aluminatlsgg. m. CO_2 . R. Fricke, K. Meyring, 188, 127.
 — Härte- u. Strukturänderung nach Glühen; Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
 — Kristallitenzahl, in Abhäng. v. d. Überhitzung b. Schmelzen. G. Tammann, K. Röth, 189, 388.
 Aluminiumalaune, wasserfreie. N. Schischkin, 189, 289.
 Aluminium-1-Ammonium-2-sulfat. Darst., Kristallform, D. N. Schischkin, 189, 289.
 Aluminium-3-chlorid. Bldg. a. Al_2O_3 u. Cl_2 od. HCl , ohne od. mit C. V. Spitzin, 189, 337.
 — Einfl. a. d. Chlorentw. a. Cl' - $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
 Aluminium-3-hydroxyd. Dampfdruck, Röntgenogramm Alterung. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
 Aluminium-3-hydroxyd (Bayerit). Bldg. b. Altern v. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gel; Dielektrizitätskonst. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
 Aluminium-1-oxy-1-hydroxyd (Böhmit). Bldg. b. Altern v. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gel; Dielektrizitätskonst.; Übergang i. Bayerit. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
 Aluminium-3-hydroxydgel. Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.

- Aluminium-1-Kalium-2-sulfat.** Darst., Kristallform, D. N. Schischkin, 189, 289.
- Aluminium-1-Natrium-2-sulfat.** Darst., Kristallform, D. N. Schischkin, 189, 289.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Chlorierung durch Cl_2 od. HCl allein od. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.
- 2-Aluminium-3-oxyd-Hydrate.** Dampfdruck, Alterung, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
- 2-Aluminium-3-oxyd-1-Hydrat.** Dampfdruck, Alterung, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
- 2-Aluminium-3-oxyd-3-Hydrat.** Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
- Alumosilicate.** Bezz. z. Ultramarinen. J. Hoffmann, 189, 91.
- Ameisensäure.** Zerfall, katalysiert durch Kobalt aus versch. $\text{Co}(\text{OH})_2$ -präparaten. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 24.
- Aminobuttersäure.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Aminosäuren aliphatische.** Komplexverb. m. Cu; Lichtabsorption u. Konst. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
- Ammoniakate** v. Quecksilbersalzen. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammonium-1-pyro-arsenat.** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- 2-Ammonium-2-Hydro-1-pyro-arsenat.** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- Ammoniumchlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Lösl. i. d. Systst. $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u. $\text{NH}_4\text{Cl-KH}_2\text{PO}_4$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Lösl.-gleichgew. d. Systst. $\text{NH}_4\text{Cl-NaCl}$, $\text{NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. $\text{NH}_4\text{Cl-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. J. Gerassimow, 187, 321.
- 2-Ammonium-2-chromat.** Lösl.-gleichgew. d. Syst. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NH}_4\text{Cl}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaCl}$. I. Gerassimow, 187, 321.
- Ammonium-2-Hydro-1-ortho-phosphat.** Lösl. i. d. Systst. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ u. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-KCl}$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Ammoniumrhodanid.** Oxydation m. H_2O_2 u. durch O_2 i. Licht. B. S. Sharma, 187, 237.
- Oxydation durch O_2 zu HCN . W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.
- Ammonium-1-Hydro-1-sulfit.** Bldg. als Nebenprod. b. Oxydation v. HCNS (NH_4CNS) m. O_2 zu HCN . W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.
- Analyse.** Best. v. Al als Al_2O_3 durch Fällg. v. Aluminatlsgg. durch CO_2 . R. Fricke, K. Meyring, 188, 127.
- Best. v. Wismut u. Titan m. Selenigsäure. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
- Nachw. v. Halogenen durch Leuchtrkk. v. Zinnhalogeniden. E. Schröer, A. Balandin, 189, 258.
- Nachw. v. Zinnhalogeniden durch Leuchtrkk. E. Schröer, A. Balandin, 189, 258.
- Anilin.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Antimon.** Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $\text{Pb} + 2\text{TlCl} \rightleftharpoons 2\text{Tl} + \text{PbCl}_2$. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
- Apparat** z. Best. v. Ausdehnungskoeff. fester Stoffe. R. Thilenius, H. Holzmänn, 189, 367.
- z. Best. d. Dampfdruckes u. d. Verdampfungswärme v. SO_3 . R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.
- z. Best. d. Dampfdruckisothermen u. Eisenhydroxyden. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.
- z. Best. d. Dielektrizitätskonst. v. Metallhydroxydgelen. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
- z. Best. d. Fließdruckes b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
- z. Best. d. Härte b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
- z. Best. v. spez. Wärmen b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.

- Apparat z. Chlorieren v. Oxyden m. Cl_2 od. HCl . V. Spitzin, 189, 337.
- z. Darst. v. Zirkon a. ZrJ_4 durch therm. Diss. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- z. Herst. v. Metalleinkristallen bestimmter Orientierung. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.
- z. Konzentrierung v. H_2O_2 -lsgg. durch Dest. P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Mikro-Tensi-Eudiometer. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
- z. Oxydation v. $\text{HCNS}(\text{NH}_4\text{CNS})$ m. O_2 zu HCN . W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.
- z. Unters. v. Rkk. v. Gasen m. Lsgg. i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- z. Zersetzg. v. BaO_2 durch CO_2 unter Druck u. z. Filtration d. H_2O_2 -lsg. P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Pyro-Arsenate.** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- Arsensäure.** Verh. d. Lsg. geg. Schwefelwasserstoff; Mechanismus; Fällg. v. As_2S_5 . F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- Pyro-Arsensäure.** Darst., Verh. A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- 2-Arsen-3-sulfid.** Fällg. a. H_3AsO_4 -lsgg. durch H_2S . Bldgs.-mechanismus. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- 2-Arsen-5-sulfid.** Geschwind. u. Mechanismus d. Abscheidg. aus H_3AsO_4 -lsgg. durch H_2S ; Einfl. v. HCl . F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- Assoziation v. Wasser.** R. Reinicke, 187, 49.
- Atomraum v. Hafnium, Zirkonium u. ihren Legg.** J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
- Ausdehnungskoeffizient v. Gläsern u. keramischen Stoffen; Bestimmungsverfahren.** R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
- Autoxydation.** Theorie d. Rk.-mechanismus; Rolle d. H_2O_2 . P. N. Raikow, 189, 36.

B.

- Bariumcarbonat.** Überführung i. BaO unter Zusatz v. Kohle. P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
- Barium-per-carbonat.** Bldg. b. Zers. v. BaO_2 durch CO_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Barium-1-oxyd.** Darst. a. Bariumcarbonat unter Zusatz v. Kohle; Umwandlg. i. BaO_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
- Barium-2-oxyd.** Darst. a. BaO ; Zers. durch SS. P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
- Zers. durch CO_2 zu H_2O_2 -lsgg. P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Barium-per-oxyd** s. Barium-2-oxyd.
- Barium-2-oxyd-Hydrat.** Darst. u. Zers. durch SS. P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
- Benzaldehyd.** Bldg. a. Phenylglyoxylsäure durch Katalysatoren; Best. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Benzol.** Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
- Benzophenon.** Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
- Berylliumborid.** Zers. m. SS. unter Bldg. v. Borhydriden. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, 188, 32.
- Berylliumchlorid.** Bldg. a. BeO u. Cl_2 od. HCl , ohne od. mit C. V. Spitzin, 189, 337.
- Beryllium-2-hydroxydgel.** Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
- Beryllium-1-oxyd.** Chlorierung durch Cl_2 od. HCl , allein od. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.
- Blausäure** s. Cyanwasserstoffsäure.
- Blei.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Pb} + 2\text{TlCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{Tl}$ i. Schmelzfluß; Einfl. v. Zusätzen; Anwdg. d. M.W.G. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
- Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
- Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Pot., galv., d. Ketten $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ u. $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{ZnCl}_2/\text{Zn}$ m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.

- Bleiacetat.** Fällg. m. Br', Bldg. v. PbBr(OH). Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Blei-2-bromid.** Bldg. a. Pb-salzen u. Br'; Umsetzg. m. versch. Salzen. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Blei-1-bromid-1-acetat.** Existenz i. Lsg.; Darst. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Blei-1-bromid-1-hydroxyd.** Bldg. a. Bleiacetat u. Br'. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Blei-2-chlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. Cl'-Cr₂O₇''-lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
— Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{PbCl}_2 + 2\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{TiCl}$ i. Schmelzfluß; Einfl. v. Zusätzen; Anwdg. d. M.W.G. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
— Pot., galv., d. Ketten Pb/PbCl₂/CdCl₂/Cd u. Pb/PbCl₂/ZnCl₂/Zn m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- Blei-2-nitrat.** Fällg. m. Br'. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Boran** s. Borhydrid.
- 4-Bor-10-hydrid.** Darst. a. Beryllium- u. Manganborid. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, 188, 32.
- Borhydride.** Darst. a. Berylliumborid. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, 188, 32.
— Konst. F. Faltis, 187, 369.
— Konst. E. Wiberg, 187, 362.
- Borwasserstoffe** s. Borhydride.
- Brenztraubensäure.** Abspaltg. v. CO₂ durch org. Katalysatoren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Bromion.** Einw. a. Bleisalze. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.

C.

- Cadmium.** Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
— Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
— Legg., bin., m. Silber; Umwandlgg. i. festem Zustand; Abkühlungslinien; Leitverm.; Härte, Kleingef. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
— Lösl. i. seinen Halogeniden unter Bldg. v. Cd₂Cl₂; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
— Pot., galv., d. Ketten Cd/CdCl₂/PbCl₂/Pb u. Cd/CdCl₂/ZnCl₂/Zn m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- Cadmium-2-chlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. Cl'-Cr₂O₇''-lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
— Pot., galv., d. Ketten Cd/CdCl₂/PbCl₂/Pb u. Cd/CdCl₂/ZnCl₂/Zn m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- 2-Cadmium-2-chlorid.** Bldg. a. Cd u. geschmolz. CdCl₂; Einfl. v. Zusätzen a. d. Bldg.; Zerfall. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- Cadmiumhalogenide.** Lösungsverm. f. Cadmium; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- Cadmium-Silber.** Bldg. i. festen Cd-Ag-legg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- Cäsiumchlorid.** Gewinnung aus Carnallit. G. Jander, F. Busch, 187, 165.
— Lsgs.-vol. u. Ionenrad. W. Herz, 187, 382.
- Calcium.** Reindarst., Smp.; Smp. d. Legg. m. Ca₃N₂. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
- Calciumcarbonat (Calcit).** D. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
- Calciumcarbonat-1-Hydrat.** Darst., Abbau, D. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
- Calciumcarbonat-6-Hydrat.** Darst., Abbau, D. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
- Calciumchlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. Cl'-Cr₂O₇''-lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- 3-Calcium-2-nitrid.** Smp., Smp. d. Legg. m. Ca. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
- 3-Calcium-2-ortho-phosphat.** Lösl. i. W.; Zerfall; Darst.-methth. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.

- Calcium-1-Hydro-1-ortho-phosphat.** Bldg. b. Auflsg. v. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- Calcium-4-Hydro-2-ortho-phosphat.** Bldg. b. Auflsg. v. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- 5-Calcium-2-Hydro-4-ortho-phosphat.** Bldg. b. d. Auflsg. v. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- 4-Calcium-1-oxy-2-ortho-phosphat.** Bldg. b. d. Auflsg. v. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- Carbid v. Chrom;** Ausscheidg. i. nichtrostendem Stahl nach Glühen; Einfl. a. d. Änderung d. Eigenschaften. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- v. Chrom. A. Westgren, G. Phragmen, 187, 401.
- Carnallit** als Ausgangsmaterial f. d. Herst. v. Rubidium- u. Cäsiumpräparaten. G. Jander, F. Busch, 187, 165.
- Chemiluminescenz** v. Schwefelsäure. A. Balandin, 187, 398.
- v. Zinnhalogeniden. E. Schröer, A. Balandin, 189, 258.
- Chlor.** Bldgs.-geschw. a. HCl u. $\text{CrO}_4^{''}$ i. Ggw. v. Metallsalzen als Katalysatoren. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Einw. a. Al_2O_3 , BeO , Fe_2O_3 , SiO_2 allein od. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.
- Chloride.** Katalysatoren d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Chlorion.** Einw. a. PbBr_2 . Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.
- Chloroferrisäure** s. Eisen-1-Hydro-4-chlorid.
- Chlorwasserstoff.** Einw. a. Al_2O_3 , BeO , Fe_2O_3 u. SiO_2 allein od. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.
- Einfl. a. d. Abscheidungsgeschw. v. As_2S_5 aus H_3AsO_4 durch H_2S . F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- Einfl. a. d. Zers. v. BaO_2 durch CO_2 u. H_2SO_4 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 1, 10.
- Rk.-geschw. d. Umsetzung m. $\text{CrO}_4^{''}$ i. Ggw. v. Metallsalzen als Katalysatoren. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Chrom.** Gleichgew., het., m. Stickstoff. Struktur d. Verbb. G. Tammann, 188, 396.
- Legg., bin., m. Kohlenstoff; Natur d. Carbide. A. Westgren, G. Phragmén, 187, 401; F. Sauerwald, 187, 401.
- Legg., quat., m. Eisen, Nickel, Kohlenstoff (nichtrost. Stahl); Änd. mech., magnet., chem. Eigenschaften b. Glühen. B. Strauss, H. Schlottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Chromat.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. HCl i. Ggw. v. Metallsalzen als Katalysatoren. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Chromcarbide.** A. Westgren, G. Phragmén, 187, 401; F. Sauerwald, 187, 401.
- Chrom-3-chlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Chrom-3-hydroxyd.** Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
- Chrom-1-nitrid.** Gleichgew., het., i. Syst. Cr-N_2 ; Struktur. G. Tammann, 188, 396.
- 2-Chrom-1-nitrid.** Gleichgew., het., i. Syst. Cr-N_2 ; Atomist. Struktur. G. Tammann, 188, 396.
- 2-Chrom-3-oxyd.** Röntgenogramm u. Gitterdimensionen v. Cr_2O_3 u. s. Mischkristst. m. Fe_2O_3 . P. E. Wretblad, 189, 329.
- Chromsäure.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. HCl i. Ggw. v. Metallsalzen. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Cyanwasserstoff.** Herst. a. HCNS u. NH_4CNS durch Oxydation m. O_2 ; Verh. geg. O_2 . W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.

D.

- Dampfdruck** v. 2-Aluminium-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
- v. 2-Eisen-3-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.

- Dampfdruck** v. Hafnium u. Zirkonium. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
 — v. Kobalt-1-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
 — v. Nickel-2-hydroxyd. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 183.
 — v. Silicium-2-oxyd-Hydraten. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 168, 174.
 — v. Schwefel-3-oxyd. R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.
 — i. Syst. NaOH-NaNO₃-H₂O. E. Jänecke, 188, 72.
Dampfdrucklinie v. Metallen; Bez. z. van der Waals'schen Konstanten. J. A. M. van Liempt, 189, 287.
Daniellketten, pyrochemische. E.M.K. F. Oppenheimer, 189, 297.
Dehnung v. nichtrostendem Stahl nach Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hindüber, 188, 309.
Desmotropie v. Wasserstoff-per-oxyd. P. N. Raikow, 189, 36.
 α - β -Diaminopropionsäure. Lichtabsorption, Leitverm., Hydrolyse ihrer Salzlsgg. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
5,7-Dibrom-8-oxychinolin. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Dichte v. Aluminiumalloyen, wasserfr. N. Schischkin, 189, 289.
 — v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — v. Calciumcarbonat u. s. Hydraten. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
 — v. Hafnium u. Hf-Zr-legg. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
 — v. Magnesiumchlorid-Magnesiumnitratlsgg. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
 — v. org. Flüss.; Bez. d. Temp.-koeff. zu dem d. Zähigkeit. W. Herz, 187, 379.
 — v. Zirkon. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
 — v. Zirkon, Tantal u. ihren Hydriden. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
Dielektrizitätskonstante v. Oxydhydraten; zeitl. Änderung; Einfl. d. Ladung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
Diffusion v. Molybdän i. Eisen i. festem Zustand. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
 — v. Sauerstoff i. Silber-Kupferlegg. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
 — v. Wasserstoff i. Palladium. G. Tammann, 188, 396.
 — v. Wolframatlsgg.; Änderung b. Säurezusatz. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
Diffusionskoeffizient v. Molybdän i. festem Eisen. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
Dimethyldisulfid. Darst., Verbb. m. Platinchlorid. P. Ch. Rây, S. C. S. Gupta, 187, 33.
Dimethyltrisulfid. P. Ch. Rây, S. P. S. Gupta, 187, 33.
5,7-Dinitro-8-oxychinolin. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Dipole. Einfl. a. d. Kristallbldg. i. unterkühlten Schmelzen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
 — v. Metalloxydhydraten; Bezz. z. Dielektrizitätskonstanten. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
Dissoziation v. Kohlensäurelsg. unter CO₂-druck. E. Müller, A. Luber, 187, 209.
Duktilität v. Hafnium u. Hf-Zr-legg. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

E.

- Einkristalle** v. Metallen m. bestimmter Orientierung. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.
Eisen. Adsorption v. Fe⁺⁺ durch Kohle. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.
 — Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O₂; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
 — Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
 — Legg., bin., m. Mangan; Spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
 — Legg., bin., m. Molybdän; Kleingef., Härte, Korrosion; Diffusion v. Mo in festem Eisen. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.

- Eisen. Legg., quat., m. Cr, Ni, C (nichtrostender unmagnet. Stahl); Änderung mechanischer, magnet. u. chem. Eigenschaften b. Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Spez. W. d. α - u. γ -Form b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Eisen-3-äthylat. Umwandlg. i. 2-Eisen-3-oxyd-Hydrate. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.
- 3-Eisen-1-carbid. Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O₂; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- Eisen-3-chlorid. Bldg. a. Fe₂O₃ u. Cl₂ od. HCl, ohne od. mit C. V. Spitzin, 189, 337.
- Einfl. a. d. Chlorentw. a. Cl'-Cr₂O₇''-lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Red. s. Lsg. zu Fe⁺⁺ durch Kohle. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.
- Eisen-1-Hydro-4-chlorid. Verbb. m. org. Schwefelverbb. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- Eisen-1-Hydro-4-chlorid-1-Äthylsulfid-1-Hydrat. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- 2-Eisen-6-chlorid-1-Chinolin-4-Äthylalkohol. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- Eisen-1-Hydro-4-chlorid-1-Dithian-4-Hydrat. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- 2-Eisen-6-chlorid-1-Pyridin-4-Äthylalkohol. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- 2-Eisen-6-chlorid-1-o-Toluidin-3-Äthylalkohol. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- Eisenhochofen. Zerfall v. CO im —. F. Wüst, 188, 143.
- Eisen-3-hydroxyd. Hydrate bestimmter Zusammensetzung. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.
- Eisen-1-oxy-1-hydroxyd (Goethit). Dampfdruck; Entwässerung. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.
- 3-Eisen-2-Molybdän. Bldg. durch Diffusion d. Kompp. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
- Eisen-1-oxyd. Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O₂; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- 2-Eisen-3-oxyd. Chlorierung durch Cl₂ od. HCl, allein od. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.
- Röntgenogramm u. Gitterdimensionen v. Fe₂O₃ u. s. Mischkristst. m. Cr₂O₃ od. Mn₂O₃. P. E. Wretblad, 189, 329.
- 3-Eisen-4-oxyd. Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O₂; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- 2-Eisen-3-oxyd-Hydrate. Darst. v. Hydraten bestimmter Zusammensetzung; Dampfdruck. P. A. Thiessen, R. Köppen, 189, 113.
- Elektrische Entladung. Einfl. a. d. Kristallbldg. i. unterkühlten Schmelzen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
- Elektrisches Feld. Einfl. a. d. Kristallbldg. i. unterkühlten Schmelzen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
- Elektromotorische Kraft s. Potential, galvanisches.
- Elektronenanordnung d. selt. Erden. W. Klemm, 187, 29.
- Elektronenemission v. Hafnium u. Hf-Zr-legg. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
- Elemente, galvanische. Daniellketten, pyrochemische: Pb/PbCl₂/CdCl₂/Cd; Pb/PbCl₂/ZnCl₂/Zn; Cd/CdCl₂/ZnCl₂/Zn; E.M.K. F. Oppenheimer, 189, 297.
- Emissionsspektralanalyse v. Wismut i. Kupfer; Gesetz d. Schwärzung i. Abhäng. v. Prozentgehalt; Einfl. d. phys. Faktoren. B. A. Lomakin, 187, 75.
- Entwässerung v. 2-Aluminium-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.
- v. Kobalt-1-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
- Erden, seltene. Systematik. W. Klemm, 187, 29.
- Erstarrungsflächen i. Syst. NaOH-NaNO₃-H₂O. E. Jänecke, 188, 72.
- Erstarrungslinie d. Wismut-Tellurlegg. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.

Erstarrungspunkt v. Calcium u. s. Legg. m. Ca_3N_2 . A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
 Essigsäure. Einfl. a. d. Zers. v. BaO_2 durch CO_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.

F.

Farbdiagramm z. Darst. v. Funktionen m. 4 Veränderlichen. F. Hönig v. Hönigsberg, 189, 215.
 Feste Stoffe. Verf. z. Best. kleiner Längenänderungen. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
 Fließdruck v. Wismut, Thallium, Zinn, Blei, Cadmium, Zink; Temp.-koeff. d. Fließdrucks, W. Schischokin, 189, 263.
 Fluoride v. Mangan (Mn^{III}); Verbb. m. Fluoriden org. Basen. F. Olsson, 187, 313.
 Funken, elektrische. Einfl. a. d. Kristallbildg. v. unterkühlten Schmelzen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
 Funktion v. 4 Veränderlichen; Darst. durch Farbdiagramme. F. Hönig v. Hönigsberg, 189, 215.

G.

Gadolinium. Deutung s. Analogie m. La u. Cp. W. Klemm, 187, 29.
 Gallium-3-hydroxyd. Existenz einer krist. Form; Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
 Gasionen. Einfl. a. d. Kristallbildg. i. unterkühlten Schmelzen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
 Gefrierpunkt v. Rohrzuckerlsgg.; Änderung durch Stärke. H. R. Kruyt, K. C. Winkler, 188, 200.
 Gele v. Metalloxydhydraten; Dielektrizitätskonst. u. ihre Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357; s. auch Hydrogele.
 Glas. Ausdehnungskoeff. verschiedener Sorten. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
 Gleichgewicht, heterogenes, d. Cadmium-Silberlegg. i. festem Zustand. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — b. Chlorieren v. Al_2O_3 , BeO , Fe_2O_3 u. SiO_2 m. Cl_2 od. HCl . V. Spitzin, 189, 337.
 — d. Erstarrung v. Ca - Ca_3N_2 -gemischen. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
 — d. Löslichkeit d. rec. Salzpaares MgCl_2 - NaNO_3 . A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
 — d. Lösl. d. rec. Salzpaares $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
 — d. Löslichkeit i. d. Systst. MnSO_4 - K_2SO_4 - H_2O , ZnSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O u. ZnSO_4 - K_2SO_4 - H_2O . A. Benrath, 189, 82.
 — d. Löslichkeit i. Syst. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - NH_4Cl - H_2O . I. Gerassimow, 187, 321.
 — zw. Phosphaten d. Calciums u. s. Lsgg. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
 — d. Rk. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ i. Eisenhochofen. F. Wüst, 188, 143.
 — d. Rk. $\text{Pb} + 2\text{TlCl} \rightleftharpoons 2\text{Tl} + \text{PbCl}_2$ i. Schmelzfluß; Einfl. v. Zusätzen; Anwdg. d. M.W.G. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
 — i. Syst. Fe - C - O_2 ; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
 — i. Syst. K^+ - NH_4^+ - Cl^- - H_2PO_4^- - H_2O (rec. Salzpaar $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$). P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
 — i. Syst. NaOH - NaNO_3 - H_2O ; Lösl., Dampfdrucke (Erstarren u. Sieden). E. Jänecke, 188, 72.
 — d. Wismut-Tellurlegg.; Erstarrungsdiagramm. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
 Glycin. Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
 Glycinkupfer s. Kupferamidoacetat.
 Gold. Abscheidung a. s. Lsgg. durch Kohle. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.
 — Best., maßanalyt.-potentiometr., m. KJ, auch neben TeO_2 . K. Someya, 187, 337.

Gold-3-chlorid. Red. s. Lsgg. durch Kohle zu Gold. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.

Graphische Darstellung v. Vierstoffsystemen durch Farbdigramme. F. Hönig v. Hönigsberg, 189, 215.

H.

Härte v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.

— v. Eisen-Molybdänlegg. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.

— v. Metallen; Änderung nach Glühen. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.

— v. Wismut, Thallium, Zinn, Blei, Cadmium, Zink; Temp.-coeff. d. Härte. W. Schischokin, 189, 263.

Hafnium. Legg., bin., m. Zirkon; Darst., Verh. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

— Reindarst., phys. Eigensch. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

Hafnium-4-chlorid. Darst. a. ZrO_2 u. Zr; Red. zu Hf. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

Hafnium-1-oxy-2-chlorid-8-Hydrat. Reindarst. J. H. de Boer, J. Broos, 187, 190.

Hafnium-2-oxyd. Red. durch Ca u. Na; Chlorierung. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

Hafniumsalze. Reindarst. a. d. Rohmaterial durch Fraktionierung. J. H. de Boer, J. Broos, 187, 190.

Halogene. Nachw. durch Leuchtrkk. v. Zinnhalogeniden. E. Schröer A. Balandin, 189, 258.

Sub-Halogenide v. Quecksilber, Cadmium, Zink. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.

Hydratation v. Kolloiden; Best. a. ihrem Einfl. a. d. Gefrierp. v. Lsgg. H. R. Kruyt, K. C. Winkler, 188, 200.

Hydrate v. Calciumcarbonat; Darst., Abbau. D. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.

Hydrate, kristallisierte, v. 2-Aluminium-3-oxyd; Übergang ineinander. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.

Iso-Hydrobenzoin. Racemat u. opt. Antipoden. Uwp.; Spaltg. durch Kristallisation. E. Ott, 188, 47.

Hydrogel v. Metalloxydhydraten; Dielektrizitätskonstante u. ihre Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.

Hydroxyde v. Th, Si, Sn, Cr, Ga, Al, Be; Dielektrizitätskonst.; Einfl. d. Ladung u. d. Alterns. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.

I, J.

Jodat. Darst. a. Jodid durch Sauerstoff. F. A. Henglein, L. Teichmann, 188, 138.

Per-Jodat. Darst. a. Jodid durch Sauerstoff. F. A. Henglein, L. Teichmann, 188, 138.

Jodid. Oxydation durch O_2 zu Jodat u. Per-Jodat. F. A. Henglein, L. Teichmann, 188, 138.

— Rk.-geschw. m. Nitrit, ohne u. m. Zusätzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.

— Oxydation d. Lsgg. durch O_2 i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.

Ionenradius v. Alkalihalogeniden; Bez. z. Lösungs.-vol. W. Herz, 187, 382.

— v. Metallen; Einfl. a. d. Lösungsverm. d. Halogenide f. d. Metalle. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.

Isomerie v. Kobalt-1-oxyd-1-Hydrat. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.

K.

Kaliumacetat. Einw. a. $PbBr_2$. Z. Karaoglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.

Kalium-1-Hydro-1-carbonat. Darst. a. K_2HPO_4 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.

- Kaliumchlorid.** Einfl. a. d. het. Gleichgew. d. Rk.: $\text{Pb} + 2\text{TlCl} \rightleftharpoons 2\text{Tl} + \text{PbCl}_2$. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{KCl-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Verh. b. Erhitzen m. H_3PO_4 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Kaliumchromat.** Rk.-geschw. d. Umsetzg. m. HCl i. Ggw. v. Metallsalzen als Katalysatoren. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Kaliumhalogenide.** Lsgs.-vol. u. Ionenradien. W. Herz, 187, 382.
- Kaliumjodid.** Oxydation zu Jodat u. *Per*-Jodat durch O_2 . F. A. Henglein, L. Teichmann, 188, 138.
- Oxydation d. Lsgg. durch O_2 i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- Rk.-geschw. m. Nitrition mit u. ohne Zusatz. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Kaliumnitrat.** Lösl. d. bin. Gemische m. K_2SO_4 od. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. d. rec. Salzpaares $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Kaliumoxalat.** Oxydation d. Lsgg. durch O_2 i. ultraviol. Licht i. Ggw. v. MnSO_4 . F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- Kalium-*meta*-phosphat.** Darst. a. $\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Kalium-2-Hydro-1-ortho-phosphat.** Darst. a. KCl u. H_3PO_4 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Lösl. i. d. Systst. $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KCl}$ u. $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sowie $(\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{Cl})$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Kalium-5-Hydro-2-ortho-phosphat.** P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- 2-Kalium-1-Hydro-1-ortho-phosphat.** Darst. a. KH_2PO_4 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Kalium-pyro-phosphat.** Darst. a. KCl u. H_3PO_4 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- 2-Kalium-1-Hydro-1-ortho-phosphat-3-Hydrat.** Darst., D., Kristallform, Uwp.— Umsetzg. m. HNO_3 u. NH_4HCO_3 . P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Kaliumsulfat.** Lösl. d. bin. Gemische m. KNO_3 od. MgSO_4 . A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. d. rec. Salzpaares $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-polytherme i. d. Systst. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ u. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Kaltbearbeitung.** Einfl. a. d. Kristallitenzahl u. -größe nach Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Einfl. a. d. spez. W. v. Metallen u. Legg. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Katalysatoren, organische,** f. d. CO_2 -abspaltg. aus α -Ketosäuren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Katalyse d. Abspaltung v. CO_2 aus α -Ketosäuren.** W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- d. Oxydation v. $\text{HCNS}(\text{NH}_4\text{CNS})$ m. O_2 zu HCN . W. Gluud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.
- d. Oxydation v. Oxalsäure durch O_2 i. ultraviol. Licht durch MnSO_4 . F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- d. Rk. zw. HCl u. Chromat durch Metallsalze. M. Bobtelsky, 189, 196.
- d. Rk. zw. Nitrit u. Jodid. durch Salze. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- d. Zerfalls v. Ameisensäure durch Kobalt; Einfl. d. Herstellungsart d. Metalls. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 24.
- Keramische Stoffe.** Ausdehnungskoeff. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
- α -Ketosäuren.** Decarboxylierung durch org. Katalysatoren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Kieselsäure.** Hydrate bestimmter Zusammensetzung. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 168, 174.

- Meta-Kieselsäure.** Darst., Dampfdruck. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 174.
- Ortho-Kieselsäure.** Darst., Dampfdruck. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189, 174; s. auch Silicium-2-oxyd.
- Kieselsäure-molybdate.** Anwdg. z. Abscheidg. v. Rb u. Cs; Verf. z. Darst. G. Jander, F. Busch, 187, 165.
- Kieserit** s. Magnesiumsulfat-1-Hydrat.
- Kleingefüge** v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- v. Metallen als Guß, nach Kaltbearbtg. u. Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- v. Molybdän-Eisenlegg. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
- v. nichtrostendem Stahl nach Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinüber, 188, 309.
- v. Silber-Kupferlegg. nach Erhitzen i. Sauerstoff. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
- v. Wismut-Tellurlegg. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
- Kobalt.** Katalysator d. Zerfalls v. Ameisensäure; Einfl. d. Vorgeschichte. G. G. Hüttig, R. Kassler, 187, 24.
- Kobalt-2-chlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Kobalt-2-hydroxyd.** Dampfdruck, Röntgenogramm d. blauen u. roten Form. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
- Kobaltion (Co^{II}).** Katalysator d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Kobalt-1-oxyd-Hydrat.** Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
- Reduktion zu Metall; Einfl. d. Vorgeschichte a. d. katalyt. Wirksamkeit d. Kobalts. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 24.
- Kobalt-1-oxyd-1-Hydrat.** Dampfdruck, Röntgenogramm d. blauen u. roten Form. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
- Kohle.** Einfl. a. d. Zers. v. Bariumcarbonat zu BaO. P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
- Kohle (Holzkohle).** Reduktionsmittelf. Gold- u. Eisen-3-chloridlsgg. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97; s. auch Kohlenstoff.
- Kohlen-1-oxyd.** Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O_2 ; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- Zers. i. Eisenhochofen; Umfang d. Rk. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. F. Wüst, 188, 143.
- Kohlen-2-oxyd.** Abspaltg. aus α -Ketosauren durch org. Katalysatoren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Bldg. i. Eisenhochofen nach d. Rk. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. F. Wüst, 188, 143.
- Einw. a. Barium-2-oxyd unter Bldg. v. H_2O_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O_2 ; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- Konst. d. wäßr. Lsg.; Gleichgew. d. Rk. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$. E. Müller, A. Lubert, 187, 209.
- Kohlensäure.** Einw. a. Barium-2-oxyd unter Bldg. v. H_2O_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
- Konz. v. H_2CO_3 u. Diss.-konst. i. CO_2 -lsgg. unter Druck; Einw. a. Ni. E. Müller, A. Lubert, 187, 209; s. auch Kohlen-2-oxyd.
- Kohlenstoff.** Bldg. i. Eisenhochofen nach d. Rk. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$. F. Wüst, 188, 143.
- Einfl. a. d. Rk. zw. Al_2O_3 , BeO, Fe_2O_3 u. SiO_2 einerseits m. Cl_2 od. HCl andererseits. V. Spitzin, 189, 337.
- Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O_2 ; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- Legg., bin., m. Chrom; Natur d. Carbide. A. Westgren, G. Phragmén, 187, 401; F. Sauerwald, 187, 401.
- Reduktionsmittelf. Gold- u. Eisen-3-chloridlsgg. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97; s. auch Kohle.

- Kolloide.** Einfl. a. d. Abscheidg. v. As_2S_5 aus H_3AsO_4 -Lsgg. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- Kolloide, hydratierte.** Einfl. a. Gefrierp. v. Lsgg., Best. d. Hydratation. H. R. Kruyt, K. C. Winkler, 188, 200.
- Kolloide, lyophile.** Einfl. a. d. Gefrierp. v. Lsgg., Best. d. Hydratation. H. R. Kruyt, K. C. Winkler, 188, 200.
- Komplexbildung** als Ursache katalytischer Wirkungen. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Komplexsalze, innere,** v. Kupfer m. Aminosäuren; Lichtabsorption, Konst. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
- Komplexverbindungen** v. Eisen-1-Hydro-4-chlorid m. org. Schwefelverbb. P. Ch. Rây, P. Ch. Mukherjee, 187, 121.
- v. Mangan-3-fluorid m. Fluoriden org. Basen. F. Olsson, 187, 313.
- Konstantan.** Spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Konstitution d. Borhydride.** E. Wiberg, 187, 362.
- d. Borhydride. F. Faltis, 187, 369.
- v. Komplexsalzen d. Kupfers m. Aminosäuren. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
- v. Platin-4-Amminsalzen (Pt^{II}). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
- v. Platinchlorid-Dimethyldisulfidverbb. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- d. Ultramarine. J. Hoffmann, 189, 91.
- d. Poly-Wolframsäuren. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
- Koordinationszahl.** Deutung a. Raummodellen v. Molekelen. R. Reinicke, 187, 49.
- d. Platinammine (Pt^{II}). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
- Korngröße** v. Metallkristalliten i. Gußstücken, nach Kaltbearbtg. u. Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Korrosion** v. Eisen-Molybdänlegg. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
- v. nichtrostendem Stahl nach falscher Wärmebehandlung. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Kristalle.** Einkristalle v. Metallen m. bestimmter Orientierung. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.
- Kristallform** v. Platinamminen (Pt^{II}). N. S. Kurnakow, J. A. Andrejewsky, 189, 137.
- Kristallgitter** v. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 u. d. Mischkristst. Fe_2O_3 - Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 - Mn_2O_3 . P. E. Wretblad, 189, 329.
- v. Strontiumchlorid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 187, 231.
- Kristallisation** v. unterkühlten Schmelzen; Einfl. d. elektr. Feldes u. elektr. Entladungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.
- Kristallite** v. Aluminium; Abhäng. v. d. Überhitzung. G. Tammann, K. Röth, 189, 388.
- v. Metallen. Zahl u. Größe nach Guß, Kaltbearbtg. u. Rekristallisation. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Kristallwachstum** v. Metallkonglomeraten nach versch. Vorbehandlung. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Kupfer.** Best. eines Wismutgehaltes durch Emissionsspektralanalyse. B. A. Lomakin, 187, 75.
- Einkristalle bestimmter Orientierung. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.
- Härte- u. Strukturänderung nach Glühen. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Legg., bin., m. Nickel; spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Legg., bin., m. Silber; Verh. b. Glühen i. O_2 od. Luft; Rk.-geschw. d. Oxydation; Kleingef. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
- Legg., bin., m. Zink; Deutung v. Umwandlungsanomalien. C. H. Johansson, 187, 334.
- Spez. WW. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Kupferacetat.** Leitverm., el., d. Lsg. i. Ggw. v. NH_3 . H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.

- Kupferammine. Lichtabsorption. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupferaminoacetat (Cu^{II}). Lichtabsorption, Konst., Leitverm. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupfer- α -aminopropionat (Cu^{II}). Lichtabsorption, Konst. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupfer-1-Barium-1-pyro-arsenat (Cu^{II}). A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
 Kupfer-1-Calcium-1-pyro-arsenat (Cu^{II}). A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
 Kupfer-2-chlorid. Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
 Kupfer- α - β -diaminopropionat (Cu^{II}). Lichtabsorption, Konst. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupfer-1-oxyd. Bldg. b. Erhitzen v. Silber-Kupferlegg. i. O_2 . J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
 2-Kupfer-1-oxyd. Bldg. b. Erhitzen v. Silber-Kupferlegg. i. O_2 . J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
 Kupferpicolinat (Cu^{II}). Lichtabsorption, Konst., Leitverm. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupferpiperidoacetat (Cu^{II}). Lichtabsorption, Konst., Leitverm. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 Kupfer-1-Strontium-1-pyro-arsenat (Cu^{II}). A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.

L.

- Langbeinit s. 2-Magnesium-2-Kalium-3-sulfat.
 Lanthanhydroxyd. Einfl. a. d. Abscheidg. v. As_2S_5 aus H_3AsO_4 -lsgg. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
 Legierungen, binäre, v. Cadmium m. Silber; Umwandlgg. i. festen Zustand; Abkühlungslinien; Leitverm., Härte, Kleingef. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — v. Calcium m. Calciumnitrid; Erstarrungssp. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
 — v. Chrom m. Kohlenstoff; Natur d. Carbide. A. Westgren, G. Phragmén, 187, 401; F. Sauerwald, 187, 404.
 — v. Eisen m. Mangan u. v. Kupfer m. Nickel; spez. WW. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
 — v. Eisen u. Molybdän; Bldg. durch wechselseitige Diffusion; Härte, Kleingef. u. Korrosion d. Legg. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
 — v. Hafnium m. Zirkon; Darst., Eigenschaften. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
 — v. Kupfer u. Zink; Deutung v. Umwandlungsanomalien. C. H. Johansson, 187, 334.
 — v. Silber u. Kupfer; Verh. b. Glühen i. O_2 u. Luft; Rk.-geschw. d. Oxydation; Kleingef. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
 — v. Wismut m. Kupfer; Best. d. Bi-gehaltes durch Emissionsspektralanalyse. B. A. Lomakin, 187, 75.
 — v. Wismut m. Tellur; Erstarrungsdiagr., Kleingef., Thermokraft. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
 Legierungen, quaternäre, v. Eisen m. Cr, Ni u. C (nichtrostender unmagnet. Stahl); Änderung mechan., magnet. u. chem. Eigenschaften b. Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
 Leitvermögen, elektrisches, v. 4-Amin-Platinsalzen (Pt^{II}). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
 — v. Cadmium-Silberlegg. A. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — v. Hafnium u. Hf-Zr-legg. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
 — v. Kupferkomplexen d. Aminosäuren i. Ggw. v. NH_3 . H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
 — v. Wolframatlsgg.; Änderung b. Säurezusatz. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
 — v. Zirkon. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
 Leuchtreaktionen d. Zinnhalogenide. E. Schröer, A. Balandin, 189, 258.

- Licht.** Einfl. a. d. Oxydation v. Ammoniumrhodanidlsgg. B. S. Sharma, 187, 237.
- Licht, ultraviolettes.** Einfl. a. d. Red. v. Rutheniumverbb. durch H_2 . F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.
- Einfl. a. d. Red. v. Wolframat durch H_2 u. d. Oxydation v. KJ u. $K_2C_2O_4$ durch O_2 . F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- Lichtabsorption** v. 4-Amin-Platinsalzen (Pt^{II}) i. versch. Lsgs.-mitteln. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
- v. Komplexsalzen d. Kupfers m. Aminosäuren. H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
- v. Rutheniumverbb. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.
- v. Wolframatlsgg. b. Säurezusatz. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
- Lithiumchlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $Cl^-Cr_2O_7^{''}$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Lithiumhalogenide.** Lsgs.-vol. u. Ionenrad. W. Herz, 187, 382.
- Löslichkeit** v. Ammonium-2chromat. I. Gerassimow, 187, 321.
- v. Manganfluorid (Mn^{III})-Doppelsalzen. F. Olsson, 187, 303.
- v. Nickelbicarbonat i. W. unter CO_2 -druck. E. Müller, A. Luber, 187, 209.
- v. Phosphaten d. Ca i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- v. Quecksilber, Cadmium, Zink i. ihren Halogeniden; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- v. Rubidium- u. Cäsiumchlorid i. versch. Lsgs.-mitteln als Grundlage ihrer Trenng. G. Jander, F. Busch, 187, 165.
- v. Uranylfluorid-Doppelsalzen. F. Olsson, 187, 112.
- Löslichkeitsgleichgewicht** d. Salzpaares $MgSO_4 + K_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 + K_2SO_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- i. d. Systst.: $MnSO_4-K_2SO_4-H_2O$, $ZnSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ u. $ZnSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, 189, 82.
- i. Syst. $Na_2Cr_2O_7$ u. NH_4Cl . I. Gerassimow, 187, 321.
- i. Syst. $NaOH-NaNO_3-H_2O$. E. Jänecke, 188, 72.
- d. tern. u. quatern. Systst. aus $K^+-NH_4^+-Cl^--H_2PO_4^--H_2O$. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Löslichkeitsisothermen** d. rec. Salzpaares $MgCl_2-NaNO_3$. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- Lösungsvolumen** v. Alkalihalogeniden; Vergleich m. d. Vol. a. d. Ionenradien. W. Herz, 187, 382.
- Lösungswärme** s. Wärmetönung d. Lsg.
- Luft.** Einw. a. Silber u. Silber-Kupferlegg., Rk.-geschw. d. Oxydation. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.

M.

- Magnesiumchlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $Cl^-Cr_2O_7^{''}$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $MgCl_2-Mg(NO_3)_2-H_2O$; D. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- Magnesiumchlorid-6-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. d. Systst. d. rec. Salzpaares $MgCl_2-NaNO_3-H_2O$. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- 2-Magnesium-2-Kalium-3-sulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $Mg^{''}-K^+-SO_4^{''}-NO_3^--H_2O$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-6-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $Mg^{''}-K^+-SO_4^{''}-NO_3^--H_2O$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Magnesiumnitrat.** Lösl. d. bin. Gemische m. $MgSO_4$ od. KNO_3 . A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. d. rec. Salzpaares $MgSO_4 + K_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 + K_2SO_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $Mg(NO_3)_2-MgCl_2-H_2O$ u. $Mg(NO_3)_2-NaNO_3-H_2O$; D. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- Magnesiumnitrat-6-Hydrat.** Löslichkeitsgleichgew. i. Syst. $MgSO_4 + K_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 + K_2SO_4$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. i. d. Systst. d. rec. Salzpaares $MgCl_2-NaNO_3-H_2O$. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.

- Magnesiumoxyd.** Ausdehnungskoeff. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
- Magnesiumsulfat.** Lösl. d. bin. Gemische m. K_2SO_4 od. $Mg(NO_3)_2$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Lösl.-gleichgew. d. rec. Salzpaars $MgSO_4 + K_2(NO_3)_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 + H_2O$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Magnesiumsulfat-1-Hydrat.** Lösl.-Gleichgew. i. Syst. $Mg^{++}-K^+-SO_4^{--}-NO_3^--H_2O$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Magnesiumsulfat-7-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $Mg^{++}-K^+-SO_4^{--}-NO_3^{--}-H_2O$. A. u. H. Benrath, 189, 72.
- Magnetismus** v. nichtrostendem Stahl nach Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Mangan.** Legg., bin., m. Eisen; Spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Mangan-1-Äthylammonium-4-fluorid (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-2-Äthylammonium-5-fluorid (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-1-Äthylendiammonium-5-fluorid (Mn^{IV}).** F. Olsson 187, 303.
- Manganate.** Zers. Al. St. Coccoşinschi, 189, 283.
- Per-Manganate.** Zers. Al. St. Coccoşinschi, 189, 283.
- Manganborid.** Zers. m. SS. unter Bldg. v. Borhydriden. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, 188, 32.
- Mangan-1-Chinolinium-4-fluorid-3-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-1-Diäthylammonium-4-fluorid-2-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-1-Dimethylammonium-4-fluorid-2-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-2-Guanidinium-5-fluorid (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-1-Guanidinium-4-fluorid-3-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Manganion (Mn^{II}).** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $Cl^--Cr_2O_7^{--}$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Katalysator d. Rk. zw. NO_2^+ u. J^- . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Manganite** v. Natrium. Al. St. Coccoşinschi, 189, 283.
- 2-Mangan-2-Kalium-3-sulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $MnSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, 189, 82.
- Mangan-2-Kalium-2-sulfat-2-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $MnSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, 189, 82.
- Mangan-2-Kalium-2-sulfat-4-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $MnSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, 189, 82.
- 2-Mangan-3-oxyd.** Röntgenogramm u. Kristallgitter v. Mn_2O_3 u. s. Mischkristst. m. Fe_2O_3 . P. E. Wretblad, 189, 329.
- Mangan-1-Propylammonium-4-fluorid-1-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangan-1-Pyridinium-4-fluorid-1-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Mangansulfat (Mn^{II}).** Katalysator d. Oxydation v. Oxalsäure durch O_2 i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- Lösl.-polytherme i. Syst. $MnSO_4-K_2SO_4-H_2O$. A. Benrath, 189, 82.
- Mangan-1-Tetramethylammonium-4-fluorid-2-Hydrat (Mn^{III}).** F. Olsson, 187, 303.
- Marquardmasse.** Ausdehnungskoeff. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
- Maßanalyse, konduktometrische.** Acidimetrie v. Schwefelsäure-Salpetersäuregemischen (Nitriersäure). E. Müller, H. Kogert, 188, 60.
- Maßanalyse, potentiometrische.** Acidimetrie v. Schwefelsäure-Salpetersäuregemischen (Nitriersäure). E. Müller, H. Kogert, 188, 60.
- Alkalimetrie v. Selen-2-oxyd. K. Someya, 187, 337.
- Reduktometrie v. Selen-2-oxyd, Tellur-2-oxyd u. Gold-3-chlorid m. $KJ(Na_2S_2O_3)$. K. Someya, 187, 337.
- Massenwirkungsgesetz, neues.** Anwdg. a. het. Systeme m. Änderung d. Molekelzahl. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
- Metalle.** Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
- Rekristallisation unter verschiedenen Bedingungen. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Spez. Wärmen b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Metalleinkristalle** v. bestimmter Orientierung; Vf. z. Herst. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.

- Metallhydride.** D. u. Bldgs.-wärmen. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- Metallsalze als Katalysatoren d. Chlorentwicklung aus $\text{HCl-K}_2\text{CrO}_4$ -lsgg.** M. Bobtelsky, 189, 196.
- Katalysatoren d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- 8-Methoxychinolin.** Darst., Verbb. m. Quecksilber- u. Wismutsalzen. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
- 4-Methylammonium-1-pyro-arsenat.** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- Minerale.** Carnallit als Ausgangsmaterial für Rubidium- u. Cäsiumpräparate. G. Jander, F. Busch, 187, 165.
- Sodalith, Nephelin u. ähnl.; Verh. geg. Strahlen; Bezz. z. Ultramarin. J. Hoffmann, 189, 91.
- Mischkristalle v. Cadmium u. Silber; Umwandlgg. i. festen Zustand.** W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- v. Calciumphosphaten; Bldg. b. Auflsg. v. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
- v. Eisen u. Molybdän; Bldg. durch Diffusion; Härte, Kleingef., Korrosion. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
- v. 2-Eisen-3-oxyd m. Cr_2O_3 od. Mn_2O_3 ; Röntgenogramme u. Gitterdimensionen. P. E. Wretblad, 189, 329.
- v. Platinaminen (Pt^{II}). N. S. Kurnakow, I. A. Andrejeswky, 189, 137.
- v. Wismut u. Tellur. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
- Molargewicht v. 4-Amin-Platinsalzen (Pt^{II}).** A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
- Molybdän.** Diffusion i. festem Eisen; Kleingef., Härte, Korrosion d. durch Diff. entstandenen Mo-Fe-legg. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.

N.

- Natrium-alumosilicat.** Verh. geg. α - u. β -Strahlen; Bezz. z. Ultramarinen. J. Hoffmann, 189, 91.
- Natriumchlorid.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ u. $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$; D. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- Lösl.-gleichgew. i. d. Systst.: $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl}$, $\text{NaCl-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. $\text{NaCl-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. I. Gerassimow, 187, 321.
- 2-Natrium-2chromat.** Lösl.-gleichgew. d. Systst.: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-(NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NaCl}$ u. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NH}_4\text{Cl}$. I. Gerassimow, 187, 321.
- Natriumhalogenide.** Lsgs.-vol. u. Ionenradien. W. Herz, 187, 382.
- Natriumhydroxyd.** Gleichgew., het., d. Erstarrung u. d. Siedens i. Syst. $\text{NaOH-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
- Gleichgew., het., d. Gemische m. NaNO_3 . E. Jänecke, 188, 72.
- Natriumhydroxyd-1-Natriumnitrat.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp., Lösl. i. Syst. $\text{NaOH-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
- 2-Natriumhydroxyd-1-Natriumnitrat.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp., Lösl. i. Syst. $\text{NaOH-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
- Natriummanganat.** Darst., Zers. Al. St. Cocosinschi, 189, 283.
- Natrium-per-manganat.** Darst., Zers. Al. St. Cocosinschi, 189, 283.
- Natriummanganit.** Al. St. Cocosinschi, 189, 283.
- Natriumnitrat.** Gleichgew., het., d. Erstarrung u. d. Siedens i. Syst. $\text{NaNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
- Gleichgew., het., d. Gemische m. NaOH . E. Jänecke, 188, 72.
- Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{NaNO}_3\text{-Mg(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; D. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.
- Natriumnitrit.** Rk.-geschw. m. Jodion i. Ggw. v. Zusätzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Natriumsulfat.** Lösl.-polytherme i. Syst. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Nephelin.** Verh. geg. α - u. β -Strahlen; Bezz. z. Ultramarin. J. Hoffmann, 189, 91.

- Nickel.** Legg., bin., m. Kupfer; spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Legg., quat., m. Eisen, Chrom u. Kohlenstoff (nichtrost. Stahl); Änderung d. mech., magnet. u. chem. Eigenschaften b. Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Rk.-geschw. d. Auflsg. durch H_2CO_3 -lsgg. u. Gleichgew. d. Rk. $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$. E. Müller, A. Lubert, 187, 209.
- Spez. W. b. tiefen Tempp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Nickelcarbonat.** Abscheidg. a. Lsgg.; Lösl. i. CO_2 -lsgg. unter Druck. E. Müller, A. Lubert, 187, 209.
- Nickel-2-Hydro-2-carbonat.** Lösl. unter CO_2 -druck; Verss. z. Darst. E. Müller, A. Lubert, 187, 209.
- Nickelcarbonat-6-Hydrat.** E. Müller, A. Lubert, 187, 209.
- Nickel-2-chlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Nickel-2-hydroxyd.** Abbau, isobarer; Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 183.
- Nickelion (Ni^{II}).** Katalysator d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Nickel-1-oxyd.** System $\text{NiO-H}_2\text{O}$; Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 183.
- 2-Nickel-3-oxyd.** Syst. $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$; Hydrate; Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 190.
- 2-Nickel-3-oxyd-1-Hydrat.** Abbau; Röntgenogramm. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 190.
- Nitrate.** Katalysatoren d. Rk. zw. NO_2' u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Nitriersäure.** Best., maßanalyt.-potentiometr. od. maßanalyt.-konduktometr. E. Müller, H. Kogert, 188, 60.
- Nitrit.** Rk.-geschw. m. Jodid, ohne u. m. Zusätzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- Nitrobenzol.** Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.

O.

- Oberflächenveredlung** v. Eisen durch Molybdän. G. Grube, F. Lieberwirth, 188, 274.
- Optische Drehung** v. *Iso*-Hydrobenzoin. E. Ott, 188, 47.
- Organische Flüssigkeiten.** Temp.-koeff. v. Dichte u. Zähigkeit. W. Herz, 187, 379.
- Oxalsäure.** Oxydation d. Lsg. durch O_2 i. ultraviol. Licht i. Ggw. v. MnSO_4 . F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
- 8-Oxychinolin.** Verbb. m. Quecksilber- u. Wismutsalzen. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
- Oxydation** v. Ammoniumrhodanid. B. S. Sharma, 187, 237.
- durch freien Sauerstoff; Rk.-mechanismus; Rolle d. H_2O_2 . P. N. Raikow, 189, 36.
- s. auch Autoxydation.
- Oxyde** v. Al, Be, Fe, Si; Verh. geg. Cl u. HCl allein u. i. Ggw. v. C. V. Spitzin, 189, 337.

P.

- Palladium.** Gleichgew., het., i. Syst. Pd-H ; Diffusionsweg d. H_2 ; Struktur d. Palladiumwasserstoffs. G. Tammann, 188, 396.
- Palladiumwasserstoff.** Bldgs.-wärme; atomistische Struktur. G. Tammann, 188, 396.
- Periodisches System** d. selt. Erden. W. Klemm, 187, 29.
- Phenylaminoessigsäure.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.

- Phenylglyoxylsäure.** Abspaltg. v. CO_2 durch org. Katalysatoren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Phenylglyoxylsaures Anilin.** Verh. b. Erhitzen. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Phosphate v. Calcium;** Lösl. i. W. H. Danneel, K. W. Fröhlich, 188, 14.
— v. Kalium; Herst. u. Verwendg. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Phosphorsäure.** Einw. a. Kaliumchlorid. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.
- Piperidin.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Piperidinoessigsäure.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Platinamine (Pt^{IV}).** Äthylendiamin-2-Rhodanato-Platin. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-2-bromid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-1-carbonat-3-Hydrat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-2-per-chlorat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-2-chlorid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-2-Platin-4-chlorid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-2-Platin-4-cyanid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-1-oxalat-2-Hydrat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Äthylendiamin-Platin-2-rhodanid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Ammoniak-Platin-2-chlorid; Bldg. v. Mischkrist. N. S. Kurnakow, I. A. Andrejewsky, 189, 137.
— 4(4-Ammoniak-Platin-2-chlorid)-2-Ammoniak-Platin-2-chlorid. N. S. Kurnakow, I. A. Andrejewsky, 189, 137.
— 4-Dimethylamin-Platin-2-nitrat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Dimethylamin-Platin-2-pikrat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— Konstitution als Pseudosalze. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Pyridin-2-Ammoniak-Platin-2-chlorid-3-Hydrat (cis- u. trans). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 2-Pyridin-2-Ammoniak-Platin-2-pikrat (cis- u. trans-). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-2-acetat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-2-chlorid-Hydrat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-2-jodid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-2-nitrit. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-1-oxalat. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
— 4-Pyridin-Platin-2-rhodanid. A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.
- Platin-3-chlorid-2-Dimethylamin.** Darst., Konst., Verh. geg. Basen. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- Platin-1-chlorid-1-Dimethyldisulfid.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- Platin-2-chlorid-2-Dimethyldisulfid.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 2-Platin-5-chlorid-4-Dimethyldisulfid.** Darst., Konst. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 9-Platin-1-chlorid-7-Dimethyldisulfid-5-Äthylamin.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 9-Platin-1-chlorid-7-Dimethyldisulfid-5-Allylamin.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- Platin-1-chlorid-2-Dimethyldisulfid-(1-Hydrat).** Verh. geg. Amine. P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.

- 5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-2-Hydrazin-2-Hydrat.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-5-Methylamin.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 11-Platin-1-chlorid-8-Dimethyldisulfid-4-Phenylhydrazin.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- 5-Platin-1-chlorid-4-Dimethyldisulfid-3-Piperidin.** P. Ch. Rây, S. Ch. S. Gupta, 187, 33.
- Polymerie** v. Wasser; Wärmetönung. R. Wildt, 187, 127.
- Polymerisationswärme** v. Wasser. R. Wildt, 187, 127.
- Polymorphie** v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- v. Eisen; Spez. W. d. α - u. γ -Form. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- v. Schwefel-3-oxyd. R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.
- Polythermen** d. Lösl. i. d. Systst. $R^{II}SO_4$ - $R_2^{II}SO_4$ - H_2O . A. Benrath, 189, 82.
- Porzellan.** Ausdehnungskoeff. verschiedener Sorten. R. Thilenius, H. Holzmänn, 189, 367.
- Potential, galvanisches,** v. Daniellketten m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- v. nichtrostendem Stahl nach Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinüber, 188, 309.
- Pyridin.** Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosauren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.
- Pythagorasmasse.** Ausdehnungskoeff. R. Thilenius, H. Holzmänn, 189, 367.

Q.

- Quecksilber.** Lösl. i. s. Halogeniden; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- Quecksilberammine (Hg^{II}).** 2-Ammoniak-2-Nitrato-Quecksilber. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 2-Ammoniak-2-Rhodanato-Quecksilber-1-Hydrat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 2-Ammoniak-1-Sulfito-Quecksilber. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 2-Ammoniak-1-Thiosulfato-Quecksilber-1-Hydrat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-1-Ammonium-3-nitrat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-2-per-chlorat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-2-nitrat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-2-rhodanid. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-1-sulfat. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- 4-Ammoniak-Quecksilber-1-sulfit. E. Weitz, K. Blasberg, E. Wernicke, 188, 344.
- Quecksilber-1-Barium-1-pyro-arsenat-1-Hydrat (Hg^{II}).** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- Quecksilber-2-bromid.** Lösungsverm. f. Hg. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- 2-Quecksilber-4-Calcium-1-pyro-arsenat-8-meta-arsenat-1-Hydrat (Hg^{II}).** A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.
- Quecksilber-2-chlorid.** Lösungsverm. f. Hg; Bldg. v. Hg_2Cl_2 ; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.
- 2-Quecksilber-3-chlorid-1-(8-methoxychinolinat)-1-(8-Methoxychinolin) (Hg^{II}).** L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
- 2-Quecksilber-3-chlorid-1-(8-oxychinolinat)-1-(8-Oxy-chinolin) (Hg^{II}).** L. Dede, W. Hessler, 188, 325.

Quecksilberhalogenide (Hg^{II}). Lösungsverm. f. Hg; Einfl. v. Zusätzen. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.

Quecksilber-2-jodid. Lösungsverm. f. Hg. G. v. Hevesy, E. Löwenstein, 187, 266.

Quecksilber-1-(8-Methoxychinolinium)-3-chlorid (Hg^{II}). L. Dede, W. Hessler, 188, 325.

2-Quecksilber-2-(8-Methoxychinolinium)-4-chlorid-1-sulfat (Hg^{II}). L. Dede, W. Hessler, 188, 325.

Quecksilber-1-(8-Oxychinolinium)-3-chlorid (Hg^{II}). L. Dede, W. Hessler, 188, 325.

2-Quecksilber-2-(8-Oxychinolinium)-4-chlorid-1-sulfat. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.

Quecksilber-1-Strontium-1-pyro-arsenat (Hg^{II}). A. Rosenheim, H. Antelmann, 187, 385.

R.

Racemat v. *Iso*-Hydrobenzoin; Spaltg. durch Kristallisation. E. Ott, 188, 47.

Raummodell v. Wasser. R. Reinicke, 187, 49.

Reaktionsgeschwindigkeit d. Auflsg. v. Nickel in Kohlensäurelsgg. unter Druck. E. Müller, A. Luber, 187, 209.

— d. Entwicklung v. Chlor aus $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -gemischen i. Ggw. v. Metallsalzen. M. Bobtelsky, 189, 196.

— zw. Nitrit- u. Jodidion i. Ggw. v. Zusätzen. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.

— d. Oxydation v. Silber-Kupferlegg. durch Sauerstoff b. Erhitzen; Einfl. d. Teildruckes. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.

Reaktionskinetik d. Umwandlg. v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.

Reaktionsmechanismus v. Autoxydationen; Theorie. P. N. Raikow, 189, 36.

— d. Fällg. v. As_2S_3 aus Arsensäurelsgg. durch H_2S . F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.

— v. Fällungsvorgängen, b. denen Bleibromidverbb. entstehen. Z. Karaglanov, D. Tschawdarov, 187, 273.

— d. Oxydation v. Silber-Kupferlegg. durch Erhitzen i. O_2 od. Luft. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.

Reaktionsordnung d. Umsetzg. zw. Nitrit u. Jodid. M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.

Reciprokes Salzpaar $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$; Lösli.-gleichgewichte. P. Askenasy, F. Nessler, 189, 305.

— Magnesiumchlorid-Natriumnitrat; Löslichkeitsisothermen; D. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.

— $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$; Löslichkeitsgleichgeww. A. u. H. Benrath, 189, 72.

Reduktion v. Schwermetallsalzen i. Lsg. durch Kohle. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.

Reibung, innere, s. Zähigkeit.

Rekristallisation v. Metallen; Einfl. versch. Faktoren a. d. Kornzahl- u. -größe. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.

Rekristallisation, sekundäre, v. Metallen; Einfl. versch. Faktoren. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.

Rhodianwasserstoffsäure. Oxydation m. O_2 zu Blausäure. W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.

Röntgenogramm v. 2-Aluminium-3-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, O. Kostelitz, 187, 1.

— v. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 u. d. Gemischen $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$. P. E. Wretblad, 189, 329.

— v. Kobalt-1-oxyd-Hydraten. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.

— v. Nickeloxyd u. -hydroxyd. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 183.

— v. 2-Nickel-3-oxyd u. s. Hydraten. G. F. Hüttig, A. Peter, 189, 190.

— v. Strontiumchlorid-6-Hydrat. Z. Herrmann, 187, 231.

— v. Wismut-Tellurlegg. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.

Rohrzucker. Gefrierp. s. Lsgg. i. Ggw. v. Stärke (u. Tannin). H. R. Kruyt, K. C. Winkler, 188, 200.

Rubidiumchlorid. Gewinnung aus Carnallit. G. Jander, F. Busch, 187, 165.

Rubidiumhalogenide. Lsgs.-vol. u. Ionenradien. W. Herz, 187, 382.

Ruthenium. Verbb. v. Ru^{II} ; Darst. durch Red. i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.

Ruthenium-3-Cäsium-5-chlorid-1-Hydrat (Ru^I). F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.

Ruthenium-2-chlorid. Darst. s. Lsg. durch Red. v. Rutheniumchlorid durch H_2 i. ultraviol. Licht; Lichtabs. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.

Ruthenium-2-hydroxyd. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.

S.

Salol. Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.

Salpetersäure. Best., maßanalyt.-potentiometr. od. maßanalyt.-konduktometr. neben Schwefelsäure (Nitriersäure). E. Müller, H. Kogert, 188, 60.

Pseudo-Salze d. Platinammine (Pt^{II}). A. Hantzsch, F. Rosenblatt, 187, 241.

Salzpaar, reciprokes, s. Reciprokes Salzpaar.

Sarkosin. Katalysator d. CO_2 -abspaltg. a. α -Ketosäuren. W. Langenbeck, R. Hutschenreuter, 188, 1.

Sauerstoff. Einw. a. BaO unter Bldg. v. BaO_2 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.

— Einw. a. Jodid unter Bldg. v. Jodat u. *Per*-Jodat. F. A. Henglein, L. Teichmann, 188, 138.

— Einw. a. Kohle i. Suspension. E. Heymann, K. Salomon, R. Kieffer, 187, 97.

— Einw. a. Lsgg. v. KJ od. $K_2C_2O_4$ i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.

— Einw. a. Rhodanwasserstoff u. Ammoniumrhodanid unter Bldg. v. HCN. W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.

— Einw. a. Silber u. Silber-Kupferlegg., Rk.-geschw. d. Oxydation. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.

— Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O₂; Phasentheorie. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.

— Rk.-mechanismus s. Wirkung b. Autoxydation. P. N. Raikow, 189, 36.

Schmelzen, unterkühlte. Einfl. v. elektr. Einwirkungen a. d. Kristallbldg. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.

Schmelzpunkt v. Calcium, Calciumnitrid u. ihren Gemischen. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.

— v. Hafnium u. Zirkon. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.

— d. Natriumnitrat-Natriumhydroxyd-Gemische. E. Jänecke, 188, 72.

— d. NaOH-NaNO₃-verbb. E. Jänecke, 188, 72.

— v. Wismut-Tellurlegg. u. Bi_2Te_3 . F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.

— i. Syst. NaOH-NaNO₃-H₂O. E. Jänecke, 188, 72.

Schönit s. Magnesium-2-Kalium-2-sulfat-6-sulfat.

Schwefel. Nachw. durch eine Leuchtrk. A. Balandin, 187, 398.

Schwefel-2-oxyd. Bldg. b. d. Oxydation v. HCNS (NH_4CNS) m. O₂. W. Glud, K. Keller, W. Klempt, 188, 37.

Schwefel-3-oxyd. Formarten, Dampfdruck, Verdampfungswärme, Lösungswärme. R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.

Schwefelsäure. Best., maßanalyt.-potentiometrisch od. maßanalyt. konduktometr., neben Salpetersäure (Nitriersäure). E. Müller, H. Kogert, 188, 60.

— Einw. a. Barium-2-oxyd. P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.

— Leuchtreaktion. A. Balandin, 187, 398.

— Verdünnungswärme; Lsgs.-wärme d. absoluten —. R. Grau, W. A. Roth, 188, 186.

Schwefelwasserstoff. Einw. a. Arsensäurelsgg. Einfl. v. HCl u. and. Stoffen; Rk.-mechanismus. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.

Selenigsäure. Anwdg. z. Best. u. Trenng. v. Wismut u. Titan. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.

— Best., maßanalyt.-potentiometr. m. KJ u. $Na_2S_2O_3$. K. Someya, 187, 337.

- Selen-2-oxyd.** Best., maßanalyt.-potentiometr., m. KJ u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. K. Someya, 187, 337.
- Seltene Erden** s. Erden, seltene.
- Siedeflächen** i. Syst. $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
- Silber.** Einkristalle bestimmter Orientierung. R. Glocker, L. Graf, 188, 232.
- Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Legg., bin., m. Cadmium; Umwandlgg. i. festem Zustand; Abkühlungs-
linien; Leitverm.; Härte; Kleingef. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- Legg., bin., m. Kupfer; Verh. b. Glühen i. O_2 od. Luft; Rk.-geschw. d.
Oxydation d. Cu; Kleingef. J. A. A. Leroux, E. Raub, 188, 205.
- Verh. b. Glühen i. O_2 u. Luft; Flüchtigkeit. J. A. A. Leroux, E. Raub,
188, 205.
- Silberion.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'-\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Silicate.** Verh. geg. α - u. β -Strahlen. J. Hoffmann, 189, 91.
- Silicium-4-chlorid.** Bldg. a. SiO_2 u. Cl_2 od. HCl , ohne od. mit C. V. Spitzin,
189, 337.
- Silicium-4-hydroxyd.** Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt,
R. Fricke, 188, 357; s. auch Silicium-2-oxyd-Hydrat.
- Silicium-2-oxyd.** Chlorierung durch Cl_2 od. HCl , allein od. i. Ggw. v. C.
V. Spitzin, 189, 337.
- Silicium-2-oxyd-0,5-Hydrat.** Dampfdruck. P. A. Thiessen, O. Koerner, 189,
168, 174.
- Silicium-2-oxyd-1-Hydrat.** Entwässerung, Dampfdruck. P. A. Thiessen,
O. Koerner, 189, 168, 174.
- Silicium-2-oxyd-1,5-Hydrat.** Entwässerung, Dampfdruck. P. A. Thiessen,
O. Koerner, 189, 168.
- Silicium-2-oxyd-2-Hydrat.** Entwässerung, Dampfdruck. P. A. Thiessen,
O. Koerner, 189, 168.
- Silicium-2-oxyd-2,5-Hydrat.** Entwässerung, Dampfdruck. P. A. Thiessen,
O. Koerner, 189, 168.
- Silicomolybdat.** Anwdg. z. Abscheidg. v. Rb u. Cs. Verf. z. Darst. G. Jander,
F. Busch, 187, 165.
- Sodalith.** Verh. geg. α - u. β -Strahlen; Bezz. z. Ultramarinen. J. Hoffmann
189, 91.
- Spektralanalyse.** Absorptionsspektren d. Komplexsalze v. Cu m. Aminosäuren
H. Ley, F. Vanheiden, 188, 240.
- Emissionsspektralanalyse v. Wismut i. Kupfer; Theorie d. Verfahrens.
B. A. Lomakin, 187, 75.
- Spezifische Wärme** v. Legierungen; Berechnung. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- v. Metallen u. Legierungen b. tiefen Temp. A. Eucken, H. Werth, 188, 152.
- Stärke.** Einfl. a. d. Gefrierp. v. Rohrzuckerlsgg. H. R. Kruyt, K. C. Winkler,
188, 200.
- Stahl, nichtrostender.** Änderung. s. mech., magnet. u. chem. Eigenschaften b.
Glühen. B. Strauss, H. Schottky, J. Hinnüber, 188, 309.
- Strontiumchlorid-6-Hydrat.** Kristallgitter, D. Z. Herrmann, 187, 231.
- Sulfate.** Katalysatoren d. Rk. zw. NO_2 u. J' . M. Bobtelsky, D. Kaplan, 189, 234.
- v. zweiwert. Metallen; Lösl.-polythermen d. Systst. $\text{R}^{\text{II}}\text{SO}_4-\text{R}_2^{\text{I}}\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.
A. Benrath, 189, 82.
- Sulfo-Arsenate.** Bld. b. Einw. v. H_2S auf Arsenatlsgg. F. Foerster, G. Pressprich,
W. Reuss, 188, 90.
- Sulfo-Arsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$.** Bldg. a. H_3AsO_4 u. H_2S ; Zerfall zu H_3AsO_3 u. S.
F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
- Sulfoeyanwasserstoff** s. Rhodanwasserstoff.
- System, binäres.** Aluminiumoxyd-Wasser; Dampfdrucke. G. F. Hüttig,
O. Kostelitz, 187, 1.
- Kobalt-1-oxyd-Wasser. Dampfdruck. G. F. Hüttig, R. Kassler, 187, 16.
- System, quaternäres.** Darst., graph., durch Farbdigramme. F. Hönig
v. Hönigsberg, 189, 215.
- $\text{MgCl}_2-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$; Lösl.-isothermen. A. Sieverts, H. Müller, 189, 241.

- System, quaternäres.** $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$. I. Gerassimow, 187, 321.
System, ternäres. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff; Theorie d. Zustandsdiagrammes. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
 — $\text{MnSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{ZnSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$; Lösl.-polythermen. A. Benrath, 189, 82.
 — Natriumhydroxyd-Natriumnitrat-Wasser; Erstarrung u. Sieden. E. Jänecke, 188, 72.

T.

- Tantal.** D., Verbrennungswärme. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
Tantalhydrid. D., Bldgs.- u. Verbrennungswärme. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
Tantalwasserstoff s. Tantalhydrid.
Tautomerie v. Wasserstoff-per-oxyd. P. N. Raikow, 189, 36.
Tellur. Legg., bin., m. Wismut; Erstarrungsdiagr., Kleingef., Thermokr. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
Tellurigsäure. Best., maßanalyt.-potentiometr., m. KJ, auch neben Au^{III} . K. Someya, 187, 337.
Tellur-2-oxyd. Best., maßanalyt.-potentiometr., m. KJ. K. Someya, 187, 337.
Tensi-Eudiometer kleiner Form. F. Krauss, W. Schriever, 188, 259.
Thallium. Gleichgew., het., d. Rk. $2\text{Tl} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{TlCl} + \text{Pb}$ i. Schmelzfluß; Einfl. v. Zusätzen; Anwdg. d. M.W.G. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
 — Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp.; Uwp. W. Schischokin, 189, 263.
Thallium-1-chlorid. Gleichgew., het., d. Rk. $2\text{TlCl} + \text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{Tl} + \text{PbCl}_2$ i. Schmelzfluß; Einfl. v. Zusätzen; Anwdg. d. M.W.G. R. Lorenz, H. Schmitt, 187, 129.
Thoriumhydroxyd. Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
 — Einfl. a. d. Abscheidg. v. As_2S_5 a. H_3AsO_4 -lsgg. F. Foerster, G. Pressprich, W. Reuss, 188, 90.
Titan. Best. durch Fällg. m. Selenigsäure. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
 — Trenng. v. Zn, Al, Fe durch Selenigsäure. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
Titanselenit. Anwdg. z. Fällg. v. Ti u. z. Trenng. v. andern Mett. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
Triphenylbor-Natrium. Konst. F. Faltis, 187, 369.

U.

- Ultramarine.** Konst., Verhalt. geg. α - u. β -Strahlen. J. Hoffmann, 189, 91.
Umwandlungspunkt v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
 — v. β -Messing; Deutung v. Anomalien. C. H. Johansson, 187, 324.
 — d. Racemats v. *Iso*-Hydrobenzoin. E. Ott, 188, 47.
 — v. Zirkonoxyd. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
Uran-1-Anilinium-2-oxy-3-fluorid-3-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
Uran-1-Chinolinium-2-oxy-3-fluorid-1-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
2-Uran-1-Chinolinium-4-oxy-5-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
Uran-1-Diäthylanilinium-2-oxy-3-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
2-Uran-1-Diäthylanilinium-4-oxy-5-fluorid-1-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
2-Uran-1-Dimethylanilinium-4-oxy-5-fluorid-1-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
Uran-2-oxy-2-fluorid (U^{VI}). Doppelsalze m. Fluoriden org. Basen. F. Olsson, 187, 112.

- 3-Uran-1-Methyläthylpropylphenylammonium-6-oxy-7-fluorid-6-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- Uran-1-Propylammonium-2-oxy-3-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 3-Uran-1-Propylammonium-6-oxy-7-fluorid-6-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- Uran-1-Pyridinium-2-oxy-3-fluorid-1-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Pyridinium-4-oxy-5-fluorid-3-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- Uran-1-Tetraäthylammonium-2-oxy-3-fluorid (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Tetraäthylammonium-4-oxy-5-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Tetramethylammonium-4-oxy-5-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 3-Uran-1-Tetrapropylammonium-6-oxy-7-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Triäthylsulfonium-4-oxy-5-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Trimethylammonium-4-oxy-5-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 3-Uran-1-Trimethylpyridinium-6-oxy-7-fluorid-6-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- Uran-1-Trimethyl-*p*-Tolylammonium-2-oxy-3-fluorid-2-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- 2-Uran-1-Trimethyl-*p*-Tolylammonium-4-oxy-5-fluorid-1-Hydrat (U^{VI}). Darst., Lösl. F. Olsson, 187, 112.
- Uranyl s. Uran-2-oxy-.
- Urethan. Kristallbldg. i. d. unterkühlten Schmelze unter Einfl. elektr. Einwirkungen. K. Schaum, E. A. Scheidt, 188, 52.

V.

- Verbrennungswärme s. Wärmetönung d. Verbrennung.
- Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.
- Verdünnungswärme s. Wärmetönung d. Verdünnung.
- Vitriole. Lösl.-polythermen i. Systst. a. Vitriol u. Alkalisulfat. A. Benrath, 189, 82.

W.

- van der Waals Konstante. Ber. a. d. Dampfdruckkurve. J. A. M. van Liempt, 189, 287.
- Walzgrad v. Metallen; Einfl. a. d. Kornwachstum (Rekristallisation). G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Wärmetönung d. Bldg. v. Chloriden a. ihren Oxyden u. Cl₂ od. HCl; Einfl. a. d. Rk.-geschw. V. Spitzin, 189, 337.
- d. Bldg. d. Oxyde v. Zirkon u. Tantal. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- d. Bldg. v. Palladiumwasserstoff. G. Tammann, 188, 396.
- d. Bldg. v. Zirkonhydrid u. Tantalhydrid. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- d. Lsg. v. Schwefel-3-oxyd. R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.
- d. Lsg. v. Schwefelsäure (abs.). R. Grau, W. A. Roth, 188, 186.
- d. Polymerisation v. Wasser. R. Wildt, 187, 127.
- d. Verbrennung v. Zirkon u. Tantal u. ihren Hydriden. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- d. Verdampfung v. SO₃. R. Grau, W. A. Roth, 188, 173.
- d. Verdünnung v. Schwefelsäure. R. Grau, W. A. Roth, 188, 186.

- Wasser.** Gestalt d. Molekel; Association. R. Reinicke, 187, 49.
 — Gleichgew., het., d. Erstarrung u. d. Siedens i. Syst. $\text{NaNO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O}$. E. Jänecke, 188, 72.
 — Rolle als Katalysator b. Autoxydationen. P. N. Raikow, 189, 36.
 — Wärmetönung d. Polymerisation. R. Wildt, 187, 127.
Wasserstoff. Einw. a. Rutheniumchloridlsgg. i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 64.
 — Einw. a. Wolframat- u. Zimtsäurelsgg. i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
 — Gleichgew., het., i. Syst. Pd--H_2 ; Diffusionsweg i. Metall; Struktur d. Palladiumwasserstoffs. G. Tammann, 188, 396.
 — Gleichgew. d. Rk. $\text{H}_2 + \text{Ni}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{CO}_3$. E. Müller, A. Luber, 187, 209.
Wasserstoff-per-oxyd. Bldg. u. Rolle b. Autoxydationen. P. N. Raikow, 189, 36.
 — Darst. a. BaO_2 u. CO_2 ; Anreicherung durch Dest. P. Askenasy, R. Rose, 189, 10.
 — Darst. a. BaO_2 u. H_2SO_4 . P. Askenasy, R. Rose, 189, 1.
Wasserstoff-pseudo-per-oxyd. Bldg. u. Rolle b. Autoxydation. P. N. Raikow, 189, 36.
2-Wasserstoff-3-oxyd. Bldg. b. Autoxydation. P. N. Raikow, 189, 36.
Wertigkeit v. Bor i. d. Borhydriden. E. Wiberg, 187, 362.
 — v. Bor i. s. Boriden. F. Faltis, 187, 369.
Wismut. Best. durch Fällg. m. Selenigsäure u. Trenng. v. andern Metallen. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
 — Best. i. Kupfer durch Emissionsspektralanalyse. B. A. Lomakin, 187, 75.
 — Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
 — Legg., bin., m. Tellur; Erstarrungsdiagr., Kleingef., Thermokraft. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
 — Trenng. v. Blei durch Selenigsäure. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
Wismut-2-(8-Methoxychinolinium)-5-chlorid. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Wismut-1-nitrat-2-(8-oxychinolinat). L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Wismut-2-(8-Oxychinolinium)-5-chlorid. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Wismut-2-(8-Oxychinolinium)-3-chlorid-1-sulfat. L. Dede, W. Hessler, 188, 325.
Wismutselenit. Anwdg. z. Best. v. Bi. R. Berg, M. Teitelbaum, 189, 101.
2-Wismut-3-tellurid. Smp., Smp. d. Gemische m. d. Kompp., Thermokraft. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.
Wolframate. Bezz. z. *Para-* u. *Meta*-Wolframat i. Lsgg.; Diffusionskoeff., Lichtabsorption. G. Jander, W. Heukeshoven 187, 60.
 — v. Natrium u. Ammonium; Red. durch H_2 i. ultraviol. Licht. F. Krauss, E. Bruchhaus, 189, 53.
Meta-Wolframat. Bezz. z. *Para-* u. *Ortho*-Wolframat i. Lsgg.; Auffassung als $\text{R}_6\text{W}_6\text{O}_{21}$. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
Para-Wolframate. Bezz. u. *Ortho-* u. *Meta*-Wolframat i. Lsg.; Diffusion, Lichtabsorption. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
Poly-Wolframate. Wechselbeziehungen i. Lsg., abgeleitet a. Diffusion, Leitverm. u. Lichtabsorption. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
Meta-Wolframsäure. Bez. z. *Para-* u. *Mono*-Wolframat i. Lsg.; Auffassung als $\text{H}_6\text{W}_6\text{O}_{21}$. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.
6-Wolframsäure. Identität m. *Para-* u. *Meta*-Wolframsäure. G. Jander, W. Heukeshoven, 187, 60.

Z.

- Zähigkeit** v. org. Flüss.; Bez. d. Temp.-Koeff. zu dem d. Dichte. W. Herz, 187, 379.
Zink. Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
 — Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
 — Legg., bin., m. Kupfer; Deutung v. Umwandlungsanomalien. C. H. Johansson, 187, 334.

- Zink.** Pot., galv., d. Ketten $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ u. $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- Zinkechlorid.** Einfl. a. d. Chlorentw. a. $\text{Cl}'\text{-Cr}_2\text{O}_7''$ -lsgg. M. Bobtelsky, 189, 196.
- Pot., galv., d. Ketten $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ u. $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ m. Schmelzelektrolyten. F. Oppenheimer, 189, 297.
- Zink-2-Kalium-2-sulfat-6-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Zink-6-Natrium-4-sulfat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Zink-2-Natrium-2-sulfat-4-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst. $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Zinksulfat.** Lösl.-polytherme i. d. Systst. $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ u. $\text{ZnSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A. Benrath, 189, 82.
- Zinn.** Härte u. Fließdruck b. versch. Tempp. W. Schischokin, 189, 263.
- Kornwachstum (Rekristallisation) nach Kaltbearbtg. G. Tammann, W. Crone, 187, 289.
- Zinnhalogenide.** Leuchtrkk. E. Schröer, A. Balandin, 189, 258.
- Zinn-4-hydroxyd.** Dielektrizitätskonst.; Bez. z. Alterung. L. Havestadt, R. Fricke, 188, 357.
- Zirkon.** Darst. aus ZrCl_4 od. K_2ZrF_6 durch Na od. aus ZrO_2 durch Ca(Mg) u. Na; Reindarst. durch therm. Diss. v. ZrJ_4 . — D., el. Widerstand. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- D. d. Metalls u. d. Hydride; Verbrennungswärme. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- Legg., bin., m. Hafnium; Darst., Verh. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 193.
- Zirkon-2-bromid.** Darst. a. Zr u. ZrBr_4 . J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- Zirkon-4-chlorid.** Red. durch Na. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- Zirkonhydrid.** D., Bldgs.-wärme. A. Sieverts, A. Gotta, S. Halberstadt, 187, 155.
- Zirkon-4-jodid.** Red. zu Zr durch therm. Diss. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- Zirkon-2-Kalium-6-fluorid.** Red. durch Na. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- Zirkon-2-oxyd.** Ausdehnungskoeff., Uwp. R. Thilenius, H. Holzmann, 189, 367.
- Red. durch Na m. versch. Zusätzen. J. H. de Boer, J. D. Fast, 187, 177.
- Zirkonwasserstoff** s. Zirkonhydrid.
- Zustandsdiagramm** v. Cadmium-Silberlegg. W. Fraenkel, A. Wolf, 189, 145.
- d. Calcium-Calciumnitridlegg. A. v. Antropoff, E. Falk, 187, 405.
- d. Lösl. i. Syst. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-NH}_4\text{Cl}$. I. Gerassimow, 187, 321.
- d. Syst. Fe-C-O_2 ; Phasentheoret. Betrachtung. E. Scheil, E. H. Schulz, 188, 290.
- v. Vierstoffsystemen; Darst. durch Farbdigramme. F. Hönig v. Hönigsberg, 189, 215.
- d. Wismut-Tellurlegg. F. Körber, U. Haschimoto, 188, 114.

Manuskriptsendungen sind unter der Anschrift

Professor Dr. G. Tammann, Göttingen, Bürgerstr. 50

einzusenden. Der Verlag bittet, die Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen und die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Figuren. Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind am besten in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der sie nachher in der Zeitschrift abgedruckt werden, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden.

Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig C 1, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu $\frac{1}{2}$ Bogen mit je 15 Pfg.,

bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,

Umschlag mit je 5 Pfg. berechnet.

Anschrift des Verlages: Leopold Voss, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b.

Physikalische Chemie der Silikate

Von

Prof. Dr. Wilhelm Eitel

Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Silikat-Forschung, Berlin-Dahlem

XII, 552 Seiten mit 459 Abb. im Text und 1 Tafel. 1929. gr. 8°

Rm. 60.—, geb. Rm. 63.—

Keramische Rundschau: Das groß angelegte Buch trägt mit ungeheurem Fleiß und in erfolgreichster Weise alle Einzel-Beobachtungen und Studien zusammen, die eine tiefere wissenschaftliche Durchdringung des gesamten Gebietes der Chemie und Physik der Silikate ermöglichen werden, wenn die auch heute noch vorhandenen Lücken unserer Erkenntnis mit Wissen ausgefüllt sind. Daher gibt Eitel mit dem Buche nicht nur eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Silikat-Forschung, sondern er selbst bezeichnet es auch als das zukünftige Forschungs-Programm: das große Arbeitsprogramm des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikat-Forschung.

Dr. Paul Singer.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

Soeben erschien im 75. Jahrgang:

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie f. das Jahr 1929

Herausgegeben von

**Prof. Dr. B. Rassow und Dr. A. Loesche,
Leipzig**

(Jahrg. 1—25 von R. v. Wagner, Jahrg. 26—56 von Ferd. Fischer)

1. Abteilung: Unorganischer Teil.

VI, 731 Seiten mit 190 Abb. 1930. 8°. Rm. 44.—, geb. Rm. 47.—

Inhalt: Chemische Technologie der Brennstoffe. — Metallgewinnung. — Chemische Fabrikindustrie. — Glas, Ton, Zement, Kalk. — Apparate, Verschiedenes. — Namenregister. Sachregister. Verzeichnis der Deutschen Reichspatente.

Mit diesem Band liegt der I. Teil des 75. Jahrganges der Jahresberichte vor. Innerhalb dieser 75 Jahre hat sich die enorme Entwicklung der chemischen Technik vollzogen, die sich in den einzelnen Jahrgängen der Berichte widerspiegelt. Entsprechend dieser Entwicklung sind die Jahresberichte immer mehr ausgebaut worden. Sie bergen heute eine Fülle von Wissen in Literatur und Patentwesen in übersichtlicher Weise, so daß sie zum unentbehrlichen Rüstzeug der chemischen Industrie und verwandter Gebiete gehören.

Aus Besprechungen über frühere Ausgaben:

Petroleum: Wenige unter den periodisch erscheinenden Werken werden alljährlich von dem Fachmann mit solcher Ungeduld erwartet, wie die Jahresberichte, die stets eine der wichtigsten Fundstätten, insbesondere für den in der Praxis stehenden Chemiker gewesen sind. Die Arbeit, die in einem solchen Werk niedergelegt ist, kann nur ermessen, wer selbst jahraus jahrein sich mit ähnlichen Arbeiten beschäftigt hat. So mancher 52silbige Körper könnte ruhig unerfunden bleiben, aber Werke wie das vorliegende, wie Beilstein, Friedländer usw., gehören zum unentbehrlichen Rüstzeug. Sie bedürfen keiner Empfehlung.

Dr. L. Singer.

Kali: Es gibt wohl kaum ein anderes Gebiet der Technologie, welches über ein so bedeutendes Werk verfügt, wie es diese Jahresberichte sind. In lückenloser Reihenfolge, mit dem Jahre 1855 beginnend, geben diese Bände ein eingehendes Bild von der Entwicklung der chemischen Technologie. Ja, in den ersten Jahrzehnten waren sie die einzige regelmäßige Veröffentlichung auf chemisch-technischem Gebiete.

Sch.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Verantwortlich für den Anzeigenteil: Bernhard v. Ammon, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 b

Metzger & Wittig, Leipzig

